

Serie A, N° 3309

N° d'ordre :

4181

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André ROBILLARD**

Licencié es-Sciences Physiques

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

---

PREMIÈRE THÈSE :

Influence des traitements thermiques en phases  $\beta$  et  $\gamma$   
sur la structure micrographique de l'uranium

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON

Président

TRILLAT

BÉNARD

} Examinateurs



Serie A, N° 3309

N° d'ordre :

4181

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André ROBILLARD**

Licencié es-Sciences Physiques  
Attaché de Recherches au C. N. R. S.



PREMIÈRE THÈSE :

Influence des traitements thermiques en phases  $\beta$  et  $\gamma$   
sur la structure micrographique de l'uranium

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON

Président

TRILLAT

BÉNARD

} Examineurs

## PROFESSEURS

DOYEN ..... J. PERES

|               |                                          |                |                                             |
|---------------|------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------|
| G. JULIA      | T Analyse sup. et Alg. supérieure.       | LENNUIER       | Physique (P. C. B.).                        |
| FOCH          | T Méc. Physique et expérimentale.        | RIZET          | Génétique.                                  |
| PAUTHENIER    | T Electrotechnique Générale.             | ROUTHIER       | Géologie appliquée.                         |
| DE BROGLIE    | T Théories physiques.                    | Mme TONNELAT   | Théories physiques.                         |
| PRENANT       | T Anatomie et Histologie comparées.      | DXMIER         | Mathématiques (M. P. C.).                   |
| GARNIER       | T Géométrie supérieure.                  | SOUCHAY        | Chimie générale.                            |
| PERES         | T Mécan. des fluides et applications.    | AIGRAIN        | Physique (P. C. B.).                        |
| LAUGIER       | T Physiologie générale.                  | BRUSSET        | Chimie minérale.                            |
| M. CURIE      | T Physique (S. P. C. N.).                | M. LEVY        | Physique théorique.                         |
| BARRABE       | T Géol. struct. et Géol. appliquée.      | LENORMANT      | Physiologie.                                |
| G. DARMOIS    | T Calcul des probabil. et Physique Math. | Mme CHAIX      | Chimie biologique.                          |
| J. BOURCART   | T Géogr. Phys. et Géol. dynamique.       | Mme HUREL-PY   | Biol. Végétale (P. C. B.).                  |
| PLANTEFOL     | T Botanique.                             | PIAUX          | Chimie (P. C. B.).                          |
| GRASSE        | T Evol. des êtres organ.                 | BRUN           | Méc. exper. des fluides.                    |
| PREVOST       | T Chimie organique.                      | LEDERER        | T Chimie biologique.                        |
| BOULIGAND     | T Appl. de l'analyse à la Géométrie.     | Mme DEBREIL    | T Mathématiques.                            |
| CHAUDRON      | T Chimie appliquée.                      | Mme LELONG     | T Mathématiques (E. N. S.).                 |
| WYART         | T Minéralogie.                           | BELLAIR        | T Géologie (S. P. C. N.).                   |
| TEISSIER      | T Zoologie.                              | COTTE          | T Physique (M. P. C.).                      |
| MANGENOT      | T Biologie végétale.                     | DUBOIS J. E.   | T Chimie (S. P. C. N.).                     |
| P. AUGER      | T Physique quantique et Relativité.      | LAMOTTE        | Zoologie (E. N. S.).                        |
| MONNIER       | T Physiol. Générale.                     | MICHEL         | T Chimie (S. P. C. N.).                     |
| PIVETEAU      | T Paléontologie.                         | OLMER          | T Energétique générale.                     |
| ROCARD        | T Physique (E. N. S.).                   | ROUAULT        | T Physique générale.                        |
| H. CARTAN     | T Mathématiques (E. N. S.).              | GAUTHIER       | T Mécanique appliquée.                      |
| LAFFITTE      | T Chimie Générale.                       | BARCHEWITZ     | Chimie Physique.                            |
| FAVARD        | T Géométrie supérieure.                  | BROSSEL        | Physique atomique.                          |
| COULOMB       | T Physique du Globe.                     | BUSER          | Biologie animale (P. C. B.).                |
| Mlle COUSIN   | T Biologie animale (S. P. C. N.).        | CAMUS          | Biologie Végétale (P. C. B.).               |
| CHRETIEN      | T Chimie minérale.                       | CASTAING       | Physique Générale.                          |
| P. DRACH      | T Zoologie.                              | CURIEN         | Minéralogie et cristallogr.                 |
| KASTLER       | T Physique.                              | MOYSE          | Physiologie Végétale.                       |
| EPHRUSSI      | T Génétique.                             | NOIROT         | Evolution des êtres organisés.              |
| WURMSER       | T Biol. physico-chimique.                | PANNETIER      | Chimie - P. C. B. -                         |
| RIVIERE       | T Géologie (S. P. C. N.).                | POSSOMPES      | Biologie animale - P. C. B. -               |
| GAUTHERET     | T Biol. Végétale (S. P. C. N.).          | PULLMANN       | Chimie théorique.                           |
| LUCAS         | T Recherches physiques.                  | TEILLAC        | Physique nucléaire et Radioactivité.        |
| A. THOMAS     | T Biologie cellulaire.                   | TONNELAT       | Biologie physico-chimique.                  |
| ARNULF        | T Optique appliquée.                     | VILLE          | Econométrie.                                |
| M. MORAND     | T Enseignement de Phys.                  | WILLEMART      | Chimie - P. C. B. -                         |
| SOLEILLET     | T Physique.                              | DÔDE           | Chimie.                                     |
| FORTIER       | T Mécanique exper. des fluides.          | FREYMANN       | Physique (S. P. C. N.).                     |
| DANJON        | T Astronomie.                            | GUINCHET       | Biol. Végétale (O. R. S. A. Y.).            |
| LAPORTE       | T Phys. générale et Radioactivité.       | ROLLET         | Chimie (P. C. B.).                          |
| JANET         | T Mécan. anal. et Mécanique céleste.     | Mlle JOSIEN    | Chimie (P. C. B.).                          |
| PETIT         | T Biol. maritime.                        | CHEVALLEY      | T Géométrie algèbre. et théor. des groupes. |
| QUENEY        | T Météorologie et dyn. atmosphérique.    | DESNUELLE      | T Chimie biologique.                        |
| GALLIEN       | T Embryologie.                           | SCHWARTZ       | T Calcul diff. et Intégral.                 |
| EICHHORN      | T Biol. Vég. (S. P. C. N.).              | CHOUARD        | T Physiologie Végétale.                     |
| DE CUGNAC     | T Biol. Vég. (S. P. C. N.).              | MALAVARD       | T Aviation.                                 |
| Mlle GAUCHOIS | T Chimie Physique.                       | BRELOT         | T Calcul différentiel.                      |
| THELLIER      | T Physique du Globe.                     | NORMANT        | T Chimie organique.                         |
| L'HERITIER    | T Génétique.                             | BENARD         | T Chimie (P. C. B.).                        |
| GRIVET        | T Radioélectricité.                      | BUVAT          | T Botanique (E. N. S.).                     |
| PONCIN        | T Méc. Générale.                         | DUGUE          | T Statistiques mathém.                      |
| DUBREIL       | T Arith. et théorie des nombres.         | GELOSO         | T Chimie (S. P. C. N.).                     |
| QUELET        | T Chimie organique.                      | SOULAIRAC      | T Psychophysiologie.                        |
| CAGNIARD      | T Géophysique appliquée.                 | ULRICH         | T Physiol. Végétale.                        |
| CHAMPETIER    | T Chimie macromolécul.                   | MARECHAL       | T Optique théorique et appliquée.           |
| CUVILLIER     | T Géol. struct. et Géol. appliquée.      | KIRRMANN       | T Théories chimiques.                       |
| JUNG          | T Pétrographie.                          | CHADEFAUD      | Botanique.                                  |
| TRILLAT       | T Microscopie et diffr. électronique.    | DESTRIAU       | T Physique (M. P. C.)                       |
| WIEMANN       | T Chimie organique et structurale.       | Mlle LE BRETON | T Physiologie générale.                     |
| JACQUINOT     | T Spectroscopie et Phys. céleste.        | SALEM          | T Mathém. générales.                        |
| VASSY         | T Phys. de l'atmosphère.                 | LELONG         | T Mathém. générales.                        |
| DESTOUCHES    | T Théories physiques.                    | DEVILLERS      | Anatomie et Histologie comparées.           |
| M. PRUVOST    | T Géologie.                              | EHRESMANN      | T Topologie Algébrique.                     |
| AMIEL         | T Chimie (P. C. B.) générale.            | FRANCON        | Physique (S. P. C. N.).                     |
| HOCART        | T Minéralogie.                           | GLANGEAUD      | T Géogr. physique et Géol. dynamique.       |
| J. P. MATHIEU | T Physique (P. C. B.).                   | GODEMENT       | T Mathématiques (M. P. C.).                 |
| COUTEAUX      | T Biol. animale (P. C. B.).              | PISOT          | T Calcul des Probabilités.                  |
| MAY           | T Biol. animale (P. C. B.).              | ROCH (E.)      | T Géologie.                                 |
| CHOQUET       | T Calc. différentiel et Intégral.        | SCHATZMANN     | Astrophysique.                              |
| FELDMANN      | T Biologie (P. C. B.).                   | TERMIER        | T Paléontologie stratigr.                   |
| GUINIER       | T Physique des solides.                  | ZAMANSKY       | T Mathém. générales.                        |
| JOST          | T Physiologie comparée.                  | JOLIOT         | T Physique nucléaire et Radioactivité.      |
| FORTET        | T Calc. des probabilités.                |                |                                             |

## INTRODUCTION

L'uranium a suscité un très grand nombre de recherches au cours de ces quinze dernières années. Les singularités de son comportement en tant que métal le font considérer souvent comme un cas anormal par rapport aux métaux usuels. Sa structure orthorhombique à la température ambiante est bien entendue à l'origine de nombreuses de ses singularités en raison de l'anisotropie que cette structure apporte à la variation des propriétés physiques, chimiques et structurales du métal.

L'étude micrographique elle-même présente un certain nombre de difficultés dues, d'une part à cette structure orthorhombique, d'autre part à l'existence des deux autres formes allotropiques,  $\beta$  quadratique et  $\gamma$  cubique centré. La structure orthorhombique fortement anisotrope semble, à première vue, être un facteur favorable à l'examen microscopique en permettant l'emploi de la lumière polarisée entre nicols croisés. Par contre, elle impose certaines restrictions dans l'emploi des méthodes classiques de préparation mécanique des surfaces en raison de la sensibilité de la structure orthorhombique aux plus faibles sollicitations mécaniques telle que l'abrasion superficielle qui provoque la formation immédiate de macles. C'est la même difficulté que l'on rencontre dans l'examen micrographique des métaux de symétrie hexagonale comme le magnésium et le zinc.

Des difficultés plus graves sont amenées par l'existence des deux variétés  $\beta$  et  $\gamma$  stables à haute température. Comme dans le cas de métaux classiques, par exemple le fer, qui possèdent des variétés allotropiques, la structure à la température ambiante présente une hérédité de structure, c'est-à-dire conserve plus ou moins les vestiges de structures des hautes températures qui superposent leur réseau à celui de la structure actuelle. Dans le cas du fer pur, il est relativement difficile de retrouver les traces de la structure  $\gamma$ . A fortiori le problème est encore plus complexe pour l'uranium, étant donné que l'on peut s'attendre à avoir les structures des phases  $\gamma$  et  $\beta$  superposées à la structure  $\alpha$  actuelle.

C'est principalement ce problème que nous nous sommes proposés de résoudre pour l'uranium en développant de nouvelles méthodes d'examen micrographique beaucoup plus sensibles que les méthodes usuelles d'examen en lumière polarisée. Il s'agit en effet pour l'uranium de retrouver en surimpression sur la structure  $\alpha$ , non seulement la trace des anciens contours de grains  $\beta$  et  $\gamma$  mais aussi la répartition des impuretés de l'uranium qui peut être entièrement modifiée suivant que le métal a subi des traitements thermiques antérieurs en  $\beta$  ou en  $\gamma$ . En fait, il est apparu au cours de notre étude que la structure finale pouvait apparaître encore plus compliquée en raison de la subsistance dans certaines conditions de traitements thermiques de réseaux de sous-structures ou de sous-joints de polygonisation qui prennent naissance à la faveur de tensions engendrées par les changements de volume au passage par les points de transformation. L'interprétation définitive de ces structures très complexes n'a pu en fait être réalisée qu'en comparant le comportement de l'uranium à celui d'alliages d'uranium dilués en jouant sur la possibilité de stabiliser à la température ambiante les phases des hautes températures.

Enfin la mise au point de ces nouvelles techniques très sensibles d'examen micrographique nous a conduit à identifier avec certitude une impureté qui joue un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques de l'uranium. Il s'agit de l'hydrogène qui, soluble dans l'uranium à haute température, donne, dans certaines conditions de température et de pression, naissance à de l'hydrure  $\text{UH}_3$ . La connaissance du diagramme U-H nous a permis de définir les conditions optima permettant soit de charger au maximum l'uranium en hydrogène, soit de désorber entièrement l'hydrogène. La sensibilité très grande de la méthode d'examen micrographique permet de contrôler l'efficacité de ces traitements et surtout d'établir une corrélation entre l'existence de l'hydrure et une perte de malléabilité du métal.

Notre exposé sera donc divisé en trois parties principales :

Chapitre I - Méthodes d'examen micrographique de l'uranium par formation de couches épitaxiales d'oxyde.

Chapitre II - Sous-structures de polygonisation produites dans l'uranium au cours de traitements thermiques en phase  $\gamma$ .

Chapitre III - Etude micrographique de l'hydrure d'uranium et ses conséquences sur les propriétés mécaniques de l'uranium.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris sous la direction de M. Paul Lacombe, Professeur de Métallurgie à l'Ecole des Mines et Directeur du Centre de Recherches. Nous le prions de bien vouloir agréer notre vive reconnaissance pour l'orientation qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt constant qu'il nous a manifesté.

Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, de l'intérêt qu'il a bien voulu nous témoigner en acceptant de présider notre jury de thèse et Monsieur le Professeur Benard qui a été pour nous un Parrain de thèse toujours prêt à nous conseiller.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à une allocation d'attaché de Recherches du C.N.R.S. et à l'apport du matériel expérimental très important dont le Centre de Recherches a bénéficié de la part du Commissariat à l'Energie Atomique au cours de ces trois dernières années. Nous remercions très sincèrement les Directeurs de ces organismes.

Nous exprimons enfin nos amicaux remerciements à nos collègues de laboratoire MM. Jaoul, Wyon, Cizeron, Coulomb et Leymonie avec qui nous avons échangé à plusieurs reprises nos idées et particulièrement M. Calais, et Mlle Mandin qui nous ont apporté leur collaboration expérimentale très efficace.

## CHAPITRE I

# MÉTHODES D'EXAMEN MICROGRAPHIQUE DE L'URANIUM PAR FORMATION DE COUCHES ÉPITAXIQUES D'OXYDE

### I - LES PROBLÈMES RENCONTRES DANS L'ÉTUDE MICROGRAPHIQUE DE L'URANIUM. RAPPEL DES MÉTHODES D'EXAMEN MICROGRAPHIQUE PRÉCÉDEMMENT UTILISÉES.

L'étude micrographique de l'uranium se différencie assez nettement de celle des métaux usuels. Les deux problèmes principaux qui se posent sont liés d'une part à sa symétrie cristalline particulière et d'autre part à sa grande réactivité chimique vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique.

La très grande sensibilité de l'uranium vis-à-vis de toute déformation due à sa structure orthorhombique exclut l'utilisation d'une abrasion mécanique des échantillons. L'emploi du polissage électrolytique de Jacquet permet de pallier cette difficulté puisqu'il permet l'obtention de surfaces planes non écrouies. Ainsi, toute préparation d'échantillons métallographiques d'uranium doit comporter dans sa phase finale un polissage électrochimique prolongé, pour éliminer complètement l'écrouissage provoqué par un polissage mécanique parfois nécessaire pour dresser la surface. Dans le cas des métaux purs, le polissage électrolytique seul ne permet pas en général de révéler la structure du métal et des méthodes d'attaque chimique ou électrochimique intéressant en particulier la mise en évidence des joints de grains, des sous-joints de polygonisation, des macles etc. ont été proposées pour les métaux communs comme le fer, l'aluminium, le cuivre, le zinc...

L'anisotropie de la maille orthorhombique de l'uranium entraîne une biréfringence qui permet de différencier les cristaux par examen en lumière polarisée entre nicols croisés, du moins sur une surface polie électrolytiquement. L'intensité lumineuse réfléchie est liée à la rotation du plan de polarisation, c'est-à-dire à l'orientation cristallographique des cristaux. Cette méthode semble donc à première vue idéale. Mais il faut signaler tout d'abord un certain nombre d'inconvénients tels que la nécessité de faire varier le plan de polarisation pour détecter tous les changements d'orientation entre grains voisins et surtout le manque de sensibilité pour détecter les faibles différences d'orientation à l'intérieur des cristaux eux-mêmes, par exemple dans les structures polygonisées qui sont si fréquentes dans l'uranium. Mais surtout la très grande réactivité de l'uranium vis-à-vis de l'oxygène intervient pour enlever toute efficacité à la méthode. On observe en effet sur des échantillons polis électrolytiquement et laissés au contact de l'air même à la température ambiante, la croissance progressive d'une couche d'oxyde de teinte brune uniforme qui supprime tout effet de polarisation par le métal sous-jacent et qui en général n'est pas "épitaxique".

Nous avons cherché, au contraire, à tirer parti de cette réactivité vis-à-vis de l'oxygène pour déterminer les conditions de formation de couche d'oxyde qui soient cette fois "épitaxiques", c'est-à-dire qui permettent la mise en évidence directe de tous changements d'orientations entre cristaux et la détermination des faibles désorientations au sein de ceux-ci. Si la plupart des essais tentés auparavant pour produire des couches épitaxiales d'oxyde ont échoué, il semble que cela soit dû au fait que l'état de surface chimique du métal poli avant oxydation dépend essentiellement des conditions du polissage électrolytique : c'est ce facteur essentiel que nous voudrions d'abord préciser.

### II - POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE ET ÉTAT CHIMIQUE DE LA SURFACE POLIE.

Avant de préciser les méthodes de polissage et d'attaque électrolytique que nous avons mises au point, nous rappellerons brièvement les diverses méthodes proposées antérieurement.

On peut considérer quatre groupes principaux de bains de polissage électrolytique :

- les électrolytes à base d'acide sulfo-phosphorique (Mott et Haines) (1).
- les électrolytes à base d'acide perchlorique (Jacquet) (2).
- les électrolytes à base d'acide acéto-chromique (Pruna (3) et Adda (4).
- les électrolytes à base d'acide phosphorique (Chipman) (5).

Les conditions d'utilisation et les résultats obtenus avec ces quatre types de bains de polissage sont très différents. Pour les électrolytes sulfo-phosphoriques, le temps de polissage doit être court (de l'ordre d'une minute) pour éviter une oxydation importante, la tension étant inversée toutes les dix secondes. Le contraste en lumière polarisée est bon, mais il se forme à la surface de l'échantillon un film incolore d'oxyde qui est peu soluble dans les acides. Les électrolytes perchloriques donnent un bon contraste en lumière polarisée, mais conduisent rapidement à la formation de piqûres. Les bains acéto-chromiques ont une vitesse de dissolution faible et permettent de polir des surfaces importantes, le contraste en lumière polarisée est élevé. Il est à noter que souvent des bains qui donnent un bon contraste en lumière polarisée conduisent à la formation rapide de piqûres et par suite sont à utiliser pendant des temps très courts, ce qui nécessite un polissage mécanique préalable soigné.

Les surfaces d'uranium polies électrolytiquement dans la plupart des bains cités ci-dessus, à condition d'adopter un mode opératoire rigoureux, permettent de révéler la structure du métal par examen en lumière polarisée. Ces surfaces sembleraient donc devoir bien convenir à la formation de couches d'oxyde épitaxiales. Cependant à l'exception du bain perchlorique préconisé par Jacquet (2) et utilisé par Engländer (6) dans l'appareil Disa-Electropol, la plupart des électrolytes donnent une surface qui, laissée au contact de l'air, se recouvre d'une couche d'oxyde uniformément colorée sans relation avec la structure du métal sous-jacent.

Le fait que l'uranium est observable en lumière polarisée aussitôt après polissage électrolytique et qu'il se recouvre ensuite d'une couche uniforme d'oxyde, peut être imputé à la formation d'une couche extrêmement mince de passivation formée au cours même du polissage électrolytique. Les différences de contraste obtenues en lumière polarisée avec différents bains pourraient être attribuées à des différences d'épaisseur de ce film de passivation. Cette interprétation a déjà été suggérée dans le cas de l'aluminium par Morize, Lacombe et Chaudron (7) et confirmée à l'aide de mesures de potentiel d'électrode par Chaudron, Youssov et Lacombe (8) et par Raether (9) en utilisant la technique de diffraction des électrons. L'aluminium poli électrolytiquement dans un bain acéto-perchlorique à l'abri de l'air et des traces d'humidité a un potentiel très anodique de - 1,60 volts au lieu de - 0,74 volts dans le cas d'aluminium poli sans précautions particulières et par suite passivé par une couche d'oxyde. Dans le cas de l'uranium, Adda (4) a montré de même, que le potentiel du métal poli dans un bain acéto-chromique est de - 0,80 volts, tandis que le métal abrasé sous argon a un potentiel plus anodique de - 1,1 volts. Treco (10) a signalé d'autre part que les surfaces d'échantillons d'uranium polies électrolytiquement étaient recouvertes d'un film d'oxyde dont l'épaisseur pouvait atteindre 200 Å. Cependant la nature de l'électrolyte n'est pas précisée.

De ces faits, nous avons conclu que la formation de couches d'oxyde épitaxiales était conditionnée par l'état de surface chimique de l'échantillon et ne pouvait être réalisée qu'après l'élimination de la couche de passivation due au polissage électrolytique. Cette élimination est réalisée par un "gravage électrolytique".

### III - METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES.

#### 1) Polissage électrolytique.

Pour le polissage électrolytique de nos échantillons d'uranium, nous avons utilisé de préférence les électrolytes acéto-chromiques. Les principales raisons de ce choix sont les suivantes :

- possibilité de polir de grandes surfaces (10 cm<sup>2</sup> et au delà) sans formation de piqûres ;
- une vitesse de dissolution faible (50 à 60 µ/heure) due à une densité de courant très faible ;
- uniformité de la vitesse de dissolution sur toute la surface des échantillons ne nécessitant pas de préparation mécanique de la surface.

L'un des bains utilisé est celui signalé par Pruna, Lehr et Chaudron (3), nous le désignerons sous le nom de bain acéto-chromique I. L'autre de composition voisine est cité par Adda (4) (bain acéto-chromique II). Les compositions sont les suivantes :

Tableau I.

|                              | Acéto-chromique I   | Acéto-chromique II  |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| CrO <sub>3</sub> , pur       | 50 g.               | 65 g.               |
| CH <sub>3</sub> COOH, crist. | 600 cm <sup>3</sup> | 500 cm <sup>3</sup> |
| H <sub>2</sub> O             | 60 cm <sup>3</sup>  | 65 cm <sup>3</sup>  |

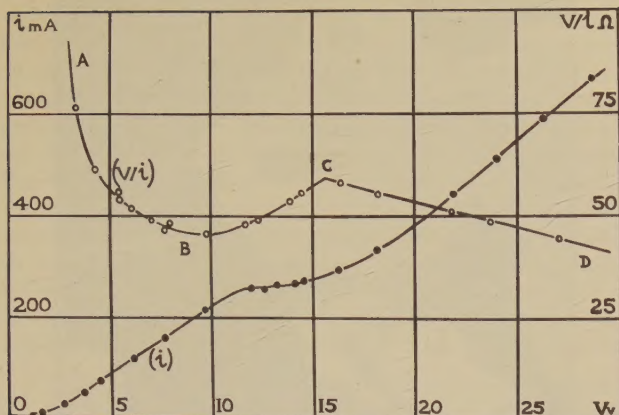


Fig. 1 - Polissage électrolytique de l'uranium dans le bain acéto-chromique I. Courbes  $i = f(V)$  et  $V/i = f(V)$ .

#### b) Conditions électriques.

Nous avons redéterminé également les conditions électriques de polissage en traçant les courbes caractéristiques :  $i$  (intensité) =  $f(V)$  tension aux bornes de la cellule et  $\frac{V}{i} = f(V)$  (fig. 1) et en déterminant micrographiquement la qualité du poli en utilisant la technique du contraste interférentiel à deux ondes polarisées de Nomarski (11). Les résultats sont les suivants :

Dans le cas du bain acéto-chromique I, la courbe  $i = f(V)$  présente un palier peu marqué pour les valeurs de la tension comprises entre 12 et 15 volts, tandis que la courbe  $\frac{V}{i} = f(V)$  accuse un maximum assez net pour une abscisse égale à 15 volts. C'est cette valeur de potentiel que nous avons utilisée. D'une façon analogue, pour le bain acéto-chromique II, la valeur maxima de la résistance du bain correspond à une tension de 12 volts.

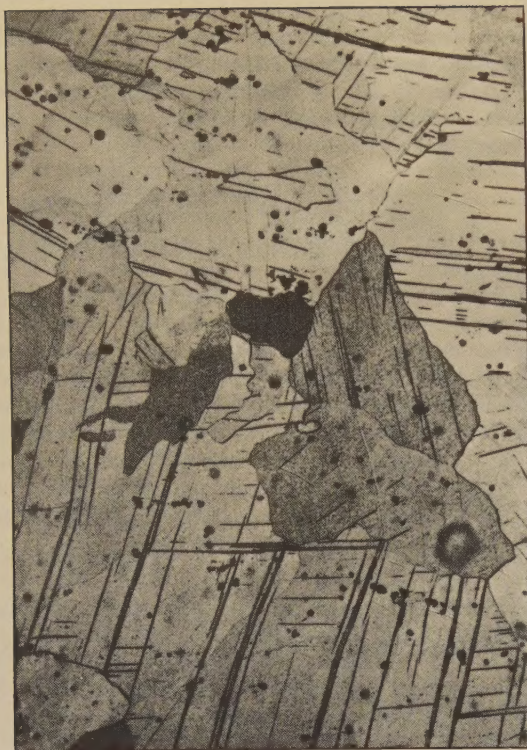
Tableau II.

|                             | tension<br>de polissage<br>habituellement<br>utilisée | abscisse du<br>maximum<br>$V/i = f(v)$ | densité<br>de<br>courant | Vitesse de<br>dissolution |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Bain acéto-<br>chromique I  | 30 - 31 volts (3)                                     | 15 volts                               | 75 m A/cm <sup>2</sup>   | 50 à 60 $\mu$ /h          |
| Bain acéto-<br>chromique II | 18 volts (4)                                          | 12 volts                               |                          |                           |

L'utilisation du contraste interférentiel permet de comparer les états de surface après polissage électrolytique sous 15 et 30 volts dans le bain acéto-chromique I. La surface polie sous 30 volts montre de plus grandes inégalités de surfaces dues à un faible gravage des contours de grains, et des limites de macles. Ce gravage est beaucoup moins accentué pour un polissage sous 15 volts. Un autre avantage de l'emploi de cette tension plus basse est la faible densité de courant (75 m A/cm<sup>2</sup>) qui exclut tout échauffement et permet l'emploi de polissage prolongé 10 à 15 minutes et davantage sur des surfaces importantes (échantillons sous forme de bandes de 5 mm de large, 3 à 5 mm d'épaisseur et une longueur allant jusqu'à 100 mm). Dans ces conditions, on évite un inconvénient souvent imputé aux bains acéto-chromiques, à savoir un polissage correct sur les bords de l'échantillon tandis que le centre se recouvre d'une couche d'oxyde blanche.

#### 2) Gravage électrolytique.

L'échantillon d'uranium est poli dans l'un des bains acéto-chromiques pendant une durée de 5 à 15 mn suivant l'état de surface de départ. Après contrôle micrographique de ce premier polissage, le métal est



a



b

Fig. 2 - a) Examen en lumière normale après "gravage électrolytique" : la structure est révélée. x 150  
b) Même plage après un léger repolissage, examen en lumière polarisée. x 150

repoli pendant une à deux minutes dans un bain refroidi dont la température est contrôlée rigoureusement : elle doit rester comprise entre 6 et 8°. En fin de polissage et sans sortir l'échantillon du bain, la tension est abaissée brutalement à une valeur de 3 à 5 volts (valeur pratiquement semblable pour les deux bains I et II) et maintenue à cette valeur 5 à 10 mn suivant l'échantillon et l'intensité du gravage recherchée. Dans cette dernière opération, la température ne doit pas être trop basse et en aucun cas inférieure à 7 à 8°C. Les conditions que nous venons d'indiquer s'appliquent à des échantillons dont les dimensions peuvent varier assez largement pourvu que le volume du bain soit suffisant et le refroidissement efficace pour éviter tout échauffement au cours du polissage.

Sous l'effet de cette faible tension, on observe un "gravage électrolytique" de la surface, l'intensité de ce gravage est fonction de la tension et de la durée de l'opération. Aussitôt après cette attaque électrolytique, les joints de grains, les joints de macles, les sous-joints sont nettement marqués, alors que le polissage électrolytique ne révèle rien de la structure (12) (fig. 2). Cette surface gravée est le stade intermédiaire nécessaire à la formation des couches d'oxyde épitaxiales qui facilitent l'examen micrographique de l'uranium. Dans ce gravage intermédiaire, la surface polie s'oxyde spontanément à l'air sans relation avec la structure.

L'emploi des deux bains acéto-chromiques donne des résultats très semblables.

### 3) Formation de couches d'oxydation épitaxiales.

#### a) Oxydation atmosphérique.

Lorsque des échantillons d'uranium polis et gravés électrolytiquement suivant la méthode précédemment décrite sont laissés au contact de l'air, on constate la formation progressive de couches d'oxyde "épitaxiales" (\*), c'est-à-dire de couches minces donnant lieu à un phénomène d'interférence de sorte que

(\*) Le terme "épitaxial" a un sens cristallographique bien défini. Il exprime qu'il existe une relation d'orientation cristalline déterminée entre deux réseaux en contact comme l'est un oxyde sur son métal. L'épitaxie suppose donc explicitement que les deux phases en présence sont cristallisées. Cependant le terme d'épitaxie a été étendu par les métallographes aux cas où il se forme à la surface d'un métal des couches minces d'oxyde, de sulfure ou d'autre composé donnant lieu à des teintes d'interférence variables suivant l'orientation du support métallique, comme s'il y avait en fait une différence d'épaisseur de la couche mince due à une relation d'épitaxie. En réalité il peut y avoir plusieurs causes d'interférence qui n'impliquent pas un mécanisme de "croissance épitaxiale" au sens où l'entendent les cristallographes.

les cristaux et même les sous-blocs faiblement désorientés du métal sous-jacent donnent des colorations ou des teintes différentes qui permettent aisément de les distinguer. La formation des couches d'oxyde est lente et la montée en teintes progressive. Avant d'obtenir des teintes vives, on décèle la structure grâce à l'existence d'une couche d'oxyde brune de teinte plus ou moins soutenue. Ce stade d'oxydation demande en général quelques heures mais dépend fortement de l'orientation : dans le cas de monocristaux imparfaits préparés par changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ , certains échantillons peuvent conserver ce premier stade d'oxydation plusieurs jours, alors que d'autres sont violemment colorés au bout de quelques heures. Au-delà de ce premier stade, on observe la formation de teintes vives qui peuvent se conserver plusieurs jours à l'air par suite de la faible vitesse d'oxydation. Ces deux faits doivent permettre lorsque l'on disposera de monocristaux parfaits en nombre suffisant pour couvrir un grand domaine d'orientation d'aborder le problème de la cinétique de l'oxydation de l'uranium  $\alpha$  en fonction de l'orientation. C'est dans ce but qu'ont été poursuivies les expériences de diffraction électronique de Trillat et de ses collaborateurs (13) qui seules doivent permettre de dire si la coloration de la couche d'oxyde est due à sa biréfringence propre, ou au contraire à la différence d'épaisseur suivant l'orientation des cristaux du métal.

Rappelons cependant que la coloration d'un film superficiel dépend de trois facteurs différents :

a) l'épaisseur, b) l'indice de réfraction, qui dépend de l'orientation épitaxiale en général, c) les possibilités d'un changement de phase optique à l'interface, produisant une différence de chemin optique (14).

#### b) Oxydation anodique.

Le fait qu'une surface d'uranium polie et "gravée" électrolytiquement puisse conduire par contact avec l'oxygène de l'air à la formation de couches épitaxiales d'oxyde, nous a fait penser qu'une telle surface devait convenir aussi au développement de couches épitaxiales par oxydation anodique.

Dans le but de former un dépôt protecteur qui empêche une corrosion ultérieure, Flint, Polling et Charlesby (15) ont oxydé anodiquement les surfaces d'échantillons d'uranium  $\alpha$  et ont utilisé un électrolyte composé d'éthylène-glycol-ammoniacal en proportions variables. La surface de départ de l'échantillon est abrasée mécaniquement. L'électrolyse est effectuée à courant constant, une étude de diffraction a montré que la couche formée était constituée par du bioxyde  $\text{UO}_2$  amorphe ou cristallin suivant la durée de l'opération. Dans tous les cas la couche est de coloration uniforme sur toute la surface de l'échantillon : l'oxydation n'est pas épitaxiale en raison de l'état de surface écaillé par le polissage mécanique.

Au contraire, nous avons obtenu des couches épitaxiales par oxydation anodique sur une surface gravée électrolytiquement en procédant de la façon suivante : l'échantillon d'uranium est poli et gravé dans un bain acéto-chromique suivant la méthode précédemment décrite (paragraphe III-1 et III-2) puis oxydé anodiquement dans une solution d'éthylène-glycol ammoniacal.

Nous avons constaté que les bains dont la composition est indiquée par Flint ne donnaient pas de couches épitaxiales de même que les bains à forte concentration en éthylène-glycol. Par contre l'utilisation comme électrolyte de solutions aqueuses d'ammoniaque conduit, pour une tension convenable, à la formation de couches d'oxydes épitaxiales bien contrastées mais comportant un grand nombre de piqûres. L'addition ménagée d'éthylène-glycol permet de pallier cette difficulté. On obtient alors des couches d'oxydes épitaxiales, bien contrastées, comportant diverses couleurs et sans piqûres. Nous avons utilisé le bain de composition suivante (16) :

|                                 |                     |
|---------------------------------|---------------------|
| Ethylène-glycol R. P. ....      | 23 gr.              |
| Ammoniaque à 20 % (d = 0,025).. | 500 cm <sup>3</sup> |
| Eau .....                       | 500 cm <sup>3</sup> |

La température du bain ayant une influence sur les résultats obtenus il y a intérêt à opérer à basse température. Dans nos expériences, la température étant maintenue aux environs de 2°C, nous avons défini les meilleures conditions d'oxydation en opérant à diverses tensions pendant des temps variant de quelques secondes à plusieurs minutes. Il s'est avéré que l'oxydation à tension constante donnait de meilleurs résultats que l'oxydation à intensité constante en offrant de plus l'avantage d'un mode opératoire plus simple. Les résultats des mesures effectuées sont résumés dans les deux figures 3 et 4. Dans la figure 3, nous avons porté l'intensité  $i$  du courant en fonction du temps  $t$  d'oxydation pour des valeurs déterminées de la tension  $V$ , maintenue constante au cours de l'oxydation. On constate que les différentes courbes tendent vers une valeur asymptotique.

Pour tenter de mieux analyser le phénomène, nous avons porté dans la figure 4 le logarithme de  $i$  en fonction du logarithme de  $t$ . Chaque courbe d'oxydation, pour une tension donnée, est constituée de deux parties rectilignes. La première partie correspond à la formation de la couche d'oxyde épitaxiale à teinte d'interférence tandis qu'au-delà du coude la prolongation de l'oxydation ne modifie pas sensiblement les teintes d'interférences. En effet la deuxième partie de la courbe  $\log i = f \log (t)$  a une pente faible et le nombre de coulombs dépensés dans l'électrolyse correspondante est très petit et par suite ne modifie pas sensiblement l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour des tensions élevées, supérieures à 60 V, on obser-

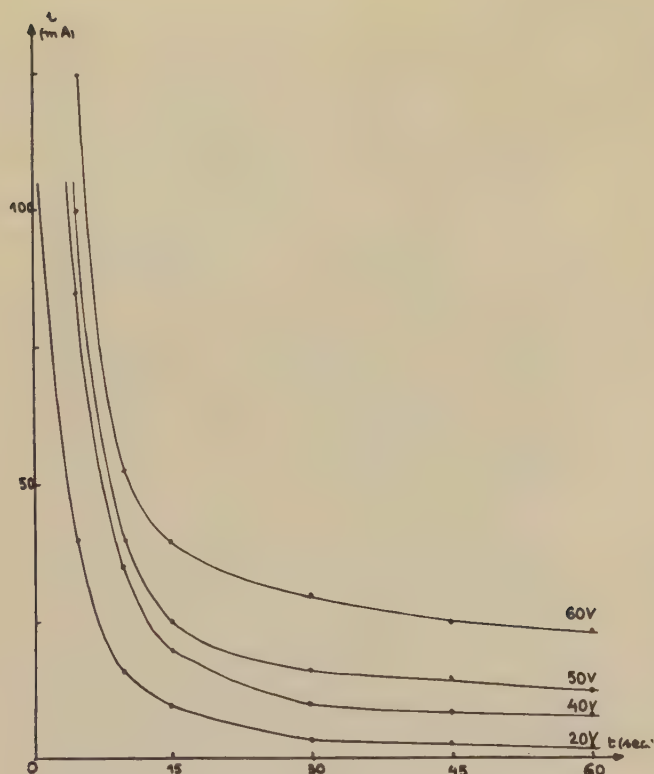


Fig. 3 - Courbes  $i = f(t)$  pour différentes valeurs de la tension an à 60 V.

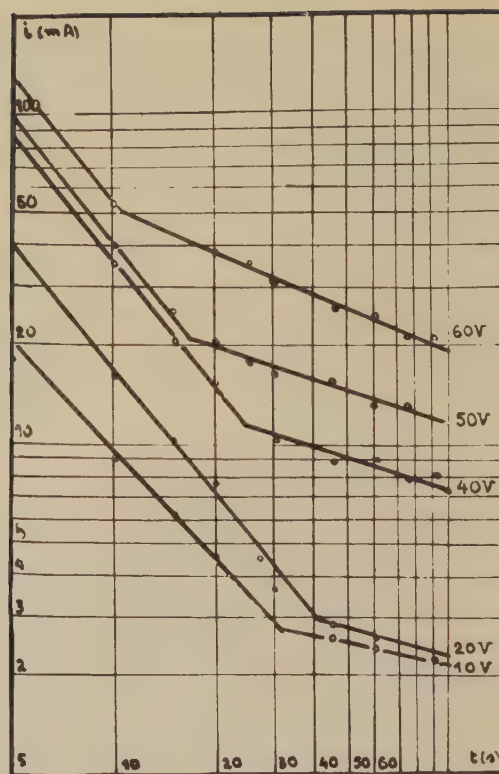


Fig. 4 - Courbes  $\log i = f(\log t)$ .

ve un échauffement considérable du bain ce qui interdit tout tracé de courbe  $i = f(t)$ . Pour des temps prolongés d'électrolyse, par exemple 20 minutes sous 40 V, l'intensité finit par s'annuler sans toutefois que l'on observe une variation sensible des teintes d'interférences : la couche d'oxyde paraît un peu plus granuleuse. Il semble donc que l'oxydation anodique de l'uranium donne naissance à des couches d'arrêt analogues à celles observées sur l'aluminium en bain sulfo-phosphorique dans le cas de la préparation de répliques utilisées en microscopie électronique (17).

Dans les conditions que nous venons de décrire, un échantillon poli électrolytiquement dans le bain acéto-chromique, mais non gravé s'oxyde anodiquement en donnant une couche de coloration uniforme.

Les résultats obtenus dans l'oxydation épitaxiale de l'uranium tant atmosphérique qu'anodique généralisent les conclusions obtenues dans le cas de l'aluminium et ses alliages par G. Chaudron et ses collaborateurs (18) : la formation de couches d'oxyde épitaxiales sur l'aluminium nécessite également un état de surface chimique parfaitement défini, c'est-à-dire aussi exempt que possible d'un film de passivation électrolytique.

#### IV - INTERPRETATION DU GRAVAGE ELECTROLYTIQUE.

##### 1) Courbe de polissage et potentiel d'électrode dans le bain de polissage électrolytique.

Les courbes caractéristiques de polissage électrolytique de l'uranium dans le bain acéto-chromique ont une allure classique (fig. 1). La courbe  $\frac{V}{i} = f(V)$  que l'on peut en déduire possède un maximum C correspondant aux conditions optima de polissage et un minimum B. La partie AB correspond à une attaque, BC représente le domaine de polissage électrolytique et CD le début d'un dégagement gazeux dans la cellule accompagné encore d'un polissage électrolytique, du moins jusqu'aux tensions de 30 volts.

Pour obtenir le "gravage électrolytique" de la surface de l'échantillon, nous effectuons un polissage électrolytique sous une tension correspondant à C, puis sans sortir l'échantillon de l'électrolyte, la tension aux bornes de la cellule est abaissée brutalement à une valeur correspondant sensiblement au minimum B. Pendant le polissage électrolytique, il se forme une couche visqueuse à la surface de l'échantillon et le gravage consisterait en une attaque électrolytique sous basse tension à travers cette couche, d'une manière un peu analogue à l'attaque électrolytique du cuivre à travers la couche visqueuse anodique après mise en court circuit des électrodes (19).

Dans le but de vérifier l'hypothèse de l'existence d'une couche de passivation sur la surface d'uranium polie électrolytiquement, nous avons effectué des mesures du potentiel de l'électrode d'uranium dans le bain de polissage électrolytique. Pour les conditions de polissage, c'est-à-dire pour une tension aux bornes de la cellule égale à 15 volts, le potentiel d'électrode aussitôt après avoir coupé le courant est positif et égal à + 0,90 V, mais il tend en fonction du temps vers la valeur + 0,40 V, ce qui d'après Lal (20) indique nettement l'existence d'un film de passivation constitué d'oxyde ou d'oxygène adsorbé. Dans les conditions de gravage, c'est-à-dire une minute de polissage à 15 V, puis abaissement brutal de la tension à 4 volts, on observe aussitôt après la coupure du courant, un potentiel encore positif mais plus faible de + 0,65 V, qui tend vers la valeur + 0,40 V en fonction du temps d'immersion. Ceci peut s'interpréter en supposant que sous cette faible tension, il y a élimination partielle du film de passivation et attaque du métal en ces endroits.

## 2) Influence de la tension et de la durée du gravage sur la structure micrographique et la formation des couches d'oxyde.

Le but du gravage électrolytique utilisé comme technique de préparation micrographique est double, le premier est de donner une surface qui, par oxydation ultérieure, conduise à la formation de couches épitaxiales, le second est de réaliser une attaque qui révèle comme le font les attaques chimiques, les joints des grains et des macles, la précipitation des impuretés, etc. En fait, ces deux objectifs sont contradictoires. En effet pour obtenir des couches épitaxiales parfaites, c'est-à-dire à coloration aussi uniforme que possible sur un même grain, il faut que la surface soit gravée au minimum pour qu'elle n'apparaisse pas granuleuse à fort grossissement. Par contre la mise en évidence des joints, des précipités exige un gravage assez prolongé. Il y a donc un compromis à atteindre. Pour préciser ce point, nous avons étudié expérimentalement l'influence de la tension et de la durée de gravage sur les deux problèmes : détection de la structure micrographique et formation des couches d'oxyde.

### a) Influence de la tension de gravage.

Nous avons vu que l'apparition du gravage correspond à la portion AB de la courbe  $V/i = f(V)$ , c'est-à-dire une tension comprise entre 0 et 5 volts. Sous une tension égale ou inférieure à 2 volts, on observe une attaque profonde des grains eux-mêmes, tandis que pour 6 volts on assiste à un début de polissage. Une oxydation développée sur les surfaces gravées sous 3 à 5 volts conduit à la formation de couches épitaxiales bien définies.

La tension de gravage n'est donc pas critique et se situe dans un intervalle allant de 3 à 5 volts. La valeur optima peut être déterminée pour chaque échantillon.

### b) Influence du temps de gravage.

Dans une autre série d'essais, nous avons étudié l'influence du temps de gravage et cherché en particulier à déterminer le gravage minimum qui permette ensuite le développement de couches épitaxiales. La figure 5 montre la même plage examinée après un gravage électrolytique de 0, 2 et 8 minutes sous une tension de 4 volts. A chacune de ces micrographies, nous avons fait correspondre la micrographie du même état obtenue en contraste interférentiel de Nomarski. Les résultats sont les suivants : un gravage de courte durée (2 mn) donne une attaque trop faible qui, même en lumière oblique, ne permet pas d'observer tous les détails de la structure. La meilleure image correspond à un temps de gravage plus prolongé de 8 minutes. L'emploi du contraste interférentiel de Nomarski montre au contraire l'intérêt d'un faible gravage : il fait ressortir de façon nette et plus accentuée que dans le cas d'une surface uniquement polie toutes les variations du microprofil liées à des modifications de structure, joints de grains et de macles, précipitation des impuretés etc.

Après chaque essai de gravage, nous avons fait subir à l'échantillon un essai d'oxydation atmosphérique et anodique et nous avons constaté qu'une oxydation épitaxiale à fort contraste de couleurs ne pouvait être obtenue que sur une surface dont le gravage est optimum, soit dans le cas présent 8 minutes sous une tension de 4 volts.

La tension et le temps de gravage sont donc déterminants pour l'obtention de couches épitaxiales d'oxyde à la surface d'échantillons d'uranium.

Ces conditions optima de gravage ne sont pas critiques ; la durée optima est de 8 minutes pour une tension de 4 volts et cette durée peut varier légèrement suivant la dimension des échantillons. Elles correspondent toujours à l'image la plus nette et la plus contrastée observée au microscope immédiatement après gravage.

On peut généraliser ces résultats concernant la nécessité du gravage sur la formation de couches épitaxiales au cas où l'on utilise un bain d'oxydation chimique, méthode préconisée par Monti et Mme Bloch (21). Ces auteurs ont montré que la formation de couches épitaxiales par immersion dans une solution bouillante saturée de pyrophosphate de sodium n'était possible qu'après un "gravage électrolytique" dans un bain phospho-chromique-alcool.

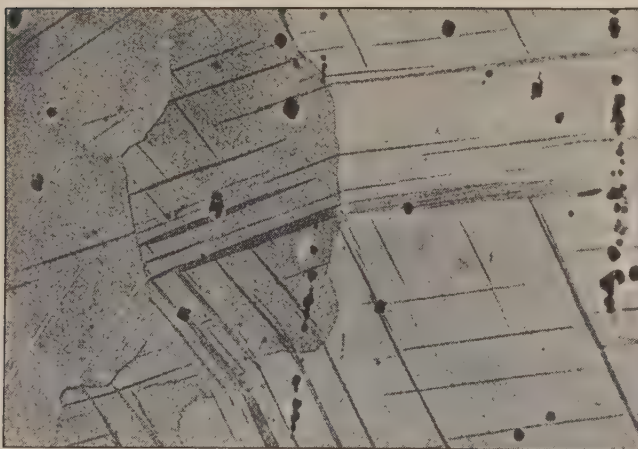
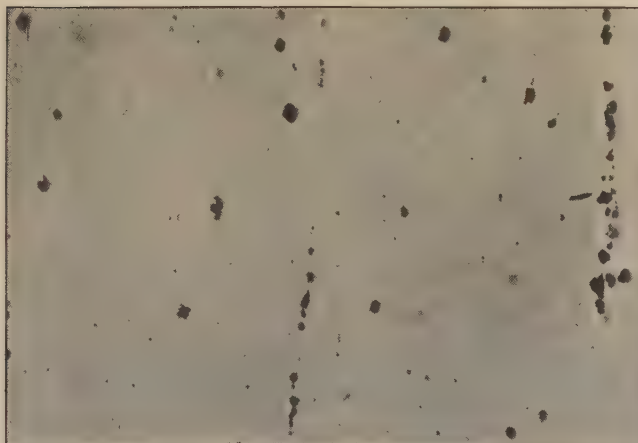
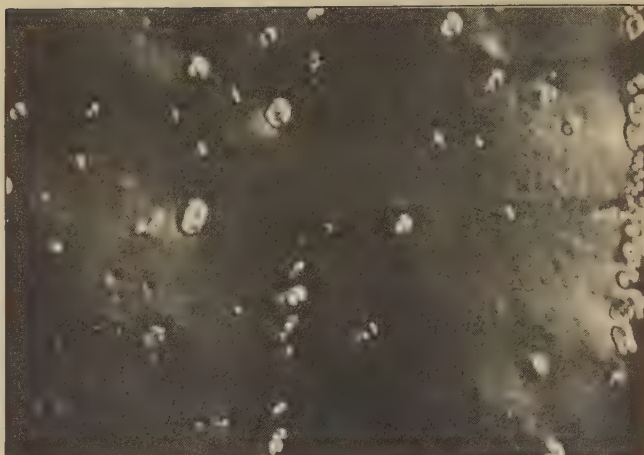
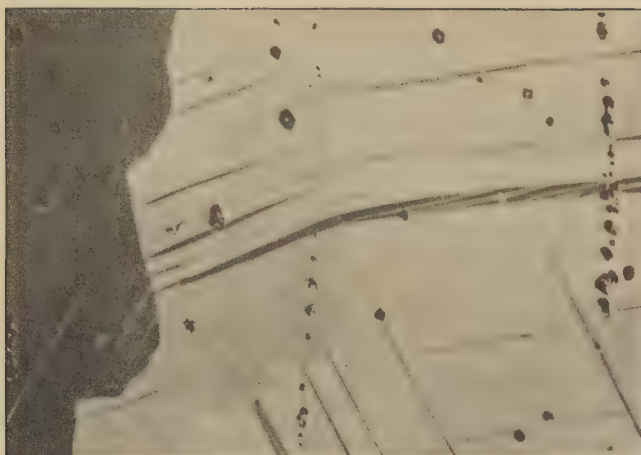


Fig. 5 - Comparaison d'une même plaque après différents temps de gravage électrolytique, de 0 (lumière polarisée), 2 et 8 minutes et examen en contraste interférentiel. x 300

## V - EXEMPLES D'APPLICATIONS DE L'OXYDATION PAR COUCHES EPITAXIQUES A L'ETUDE DE DIVERS ASPECTS STRUCTURAUX DE L'URANIUM.

Les méthodes d'examen par gravage électrolytique et oxydation par formation de couches épitaxiales que nous venons de décrire permettent d'aborder l'étude micrographique de l'uranium soumis à des traitements thermiques divers.

### 1) Détermination de la grosseur moyenne des grains. Différentiation des "textures" de recristallisation et des structures "équiaxes".

La première application de la méthode d'oxydation par formation de couches d'oxyde épitaxiales est évidente. L'examen micrographique d'un échantillon d'uranium poli, attaqué et oxydé soit à l'air, soit par traitement anodique, met en évidence les cristaux différemment colorés. Il est possible de distinguer aussitôt si l'on a affaire à une texture de recristallisation, dans ce cas la coloration des cristaux est peu différente de grain à grain, les joints sont peu marqués ou au contraire, à une structure à orientation désordonnée, les cristaux présentent un grand contraste de couleurs, et les joints sont très marqués par le gravage. On peut distinguer également si l'on a affaire à une structure de trempe : les contours de grains sont déchiquetés, les macles nombreuses et sinueuses.

Dans le cas de l'oxydation atmosphérique, certains cristaux, quelle que soit la durée de l'oxydation, restent indéfiniment non colorés. Nous avons déterminé l'orientation de quelques uns de ces cristaux, dont les dimensions étaient suffisantes pour l'emploi de la méthode de Laue en retour, et les résultats sont indiqués dans la figure 6. Si les pôles des plans des cristaux "blancs" ne sont pas confondus, c'est-à-dire ne correspondent pas à une orientation cristallographiquement unique, ils sont cependant groupés au voisinage de la zone  $[110]$ , entre les pôles  $(110)$  et  $(111)$ .

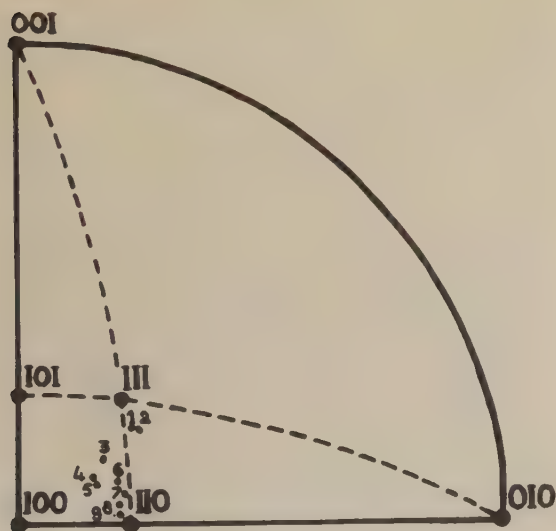


Fig. 6 - Projection stéréographique indiquant l'orientation des "cristaux blancs".

son voisin. Il est parfois difficile de distinguer un agrégat de sous-grains d'un ensemble de cristaux faiblement désorientés constituant une "texture de recristallisation". Dans ce cas on observe également un "relais" des macles d'un grain à l'autre à travers le joint du grain (fig. 9). L'angle de "réfraction" de la macle permet d'avoir une idée de la désorientation.

Enfin la couche d'oxyde permet d'avoir une information au sujet de l'orientation cristalline des germes qui apparaissent à l'aplomb des macles thermiques. Dans certains cas, ces germes semblent être le résultat d'un développement latéral des macles : leur coloration est identique à celle de la macle elle-même. Dans d'autres cas, au contraire, il s'agit d'un véritable germe de recristallisation qui paraît s'être développé au point d'intersection G de deux systèmes de macles avec une orientation différente de celle des macles et du cristal-mère (fig. 10).

L'oxydation épitaxiale de l'uranium permet également la mise en évidence des bandes de déformation, Cahn a montré par examen en lumière polarisée que celles-ci ont une orientation peu différente de celle de la matrice et variable tout au long de celle-ci. Ces caractères se retrouvent évidemment dans

### 2) Mise en évidence des macles et des bandes de déformation.

Le premier examen micrographique met également en évidence les macles et permet d'étudier leur faciès. Les macles, qui sont en général des cristaux fortement désorientés par rapport à la matrice, apparaissent différemment colorés du cristal-mère, le contraste est élevé, en général ils sont limités par les bords francs. Dans certains cas uniquement observés dans le cas de l'oxydation atmosphérique, certaines macles apparaissent strictement privées d'oxyde. On observe facilement les intersections de deux systèmes de macles et l'on retrouve les différents cas signalés par Cahn (22).

Dans les échantillons d'uranium qui ont été chauffés en phase  $\beta$  puis refroidis lentement, on observe, en général, un aspect beaucoup plus sinueux des macles (fig. 7). Ces sinuosités sont dues à la polygonisation des cristaux au cours de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ . Les macles subissent donc de légères déflexions à leur rencontre avec les sous-joints de polygonisation. La figure 8 montre en effet que les changements d'orientation des macles correspondent aux variations très légères de nuance de la couche d'oxyde quand on passe d'un sous grain à

les pellicules d'oxyde atmosphérique ou anodique et différencient nettement macles et bandes de déformation. En effet les macles ont à la fois une coloration très différente de celle du cristal-mère et des limites parfaitement marquées par le gravage ; au contraire, les bandes de déformation ont une coloration beaucoup moins contrastée vis-à-vis du cristal-mère et elles ne sont pas délimitées de la matrice non déformée par des joints nettement distincts. Ceci est conforme à la géométrie de la formation des macles et des bandes de déformation. Les joints de macles sont les traces du plan de composition de la macle sur la surface micrographique et correspondent à une brutale discontinuité du réseau tandis que les limites entre bande de déformation et cristal-mère correspondent à une zone de courbure plus ou moins large du réseau.

### 3) Migration des joints et zones de migration.

La méthode des couches d'oxyde nous a permis de révéler des zones de migration de joints de grains sur un échantillon d'uranium ayant subi un recuit prolongé dans le haut de phase  $\alpha$ . Sous l'action d'un gradient de température, on observe un grossissement du grain dans la zone portée à plus haute température.

Le polissage électrolytique seul, de même que l'examen en lumière polarisée, ne permet pas de distinguer les zones de migration. Au contraire, l'oxydation épitaxiale, anodique aussi bien qu'atmosphérique même de courte durée, permet de distinguer par une teinte plus sombre les zones de migration du reste du métal. L'identité d'orientation entre la zone de migration et le cristal-mère n'est plus indiquée par une identité de coloration mais uniquement par le prolongement des macles jusqu'au joint de grain final. La comparaison des figures 11a, 11b, 11c représentant la même plage examinée en lumière polarisée, après gravage et après oxydation anodique donne un exemple.

Un examen à plus fort grossissement semble indiquer l'existence d'une précipitation de fines particules dans cette zone, précipitation en quelque sorte induite par la migration.

### 4) Détection de faibles différences d'orientation dans les structures polygonisées.

Il est important, dans l'étude micrographique de l'uranium  $\alpha$ , de distinguer les structures de polygonisation tant du point de vue de l'importance des désorientations relatives entre sous-grains que de l'origine même de cette polygonisation.

Il semble que l'on puisse distinguer trois types différents de structures polygonisées de la phase  $\alpha$  :

- celles qui apparaissent par refroidissement au cours du passage de la phase  $\beta$  à la phase  $\alpha$ .
- celles qui résultent d'un recuit  $\alpha$  effectué sur une surface déformée à froid.

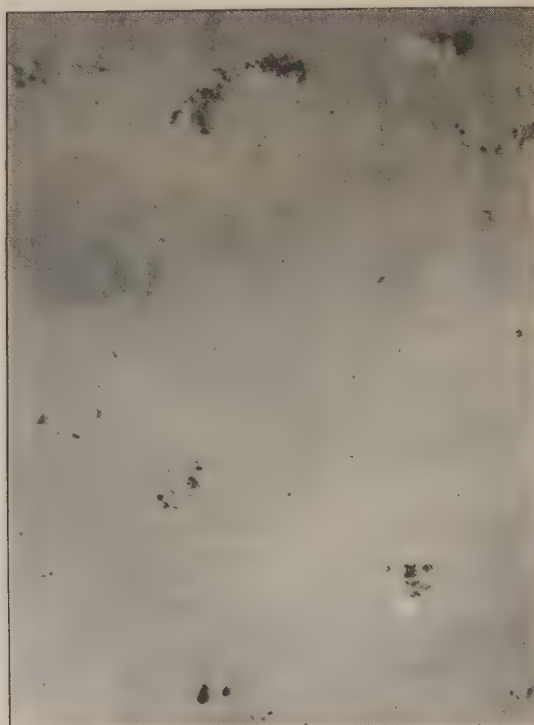
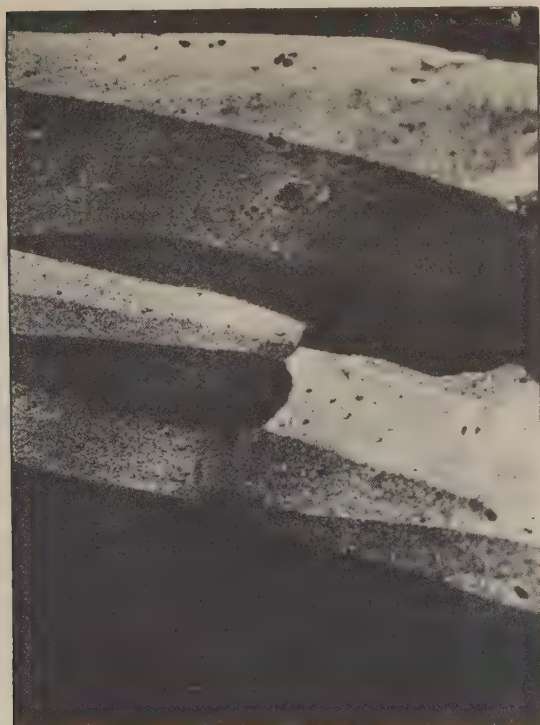


Fig. 14 - a) Examen d'un "monocristal" obtenu par changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ . Un gravage prolongé suivi d'une oxydation révèle les défauts de la structure.  $\times 150$ .  
b) Même plage examinée en lumière polarisée, aucun détail de la structure n'est visible.  $\times 150$

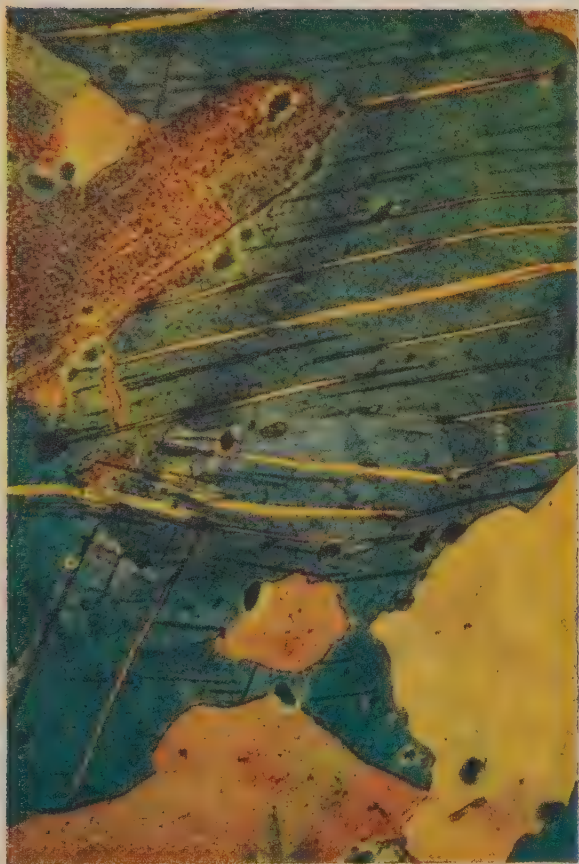


FIG. 7. — Macles thermiques de différentes épaisseurs et précipitation de phases auréolées aux joints des grains (oxydation anodique).  $\times 260$

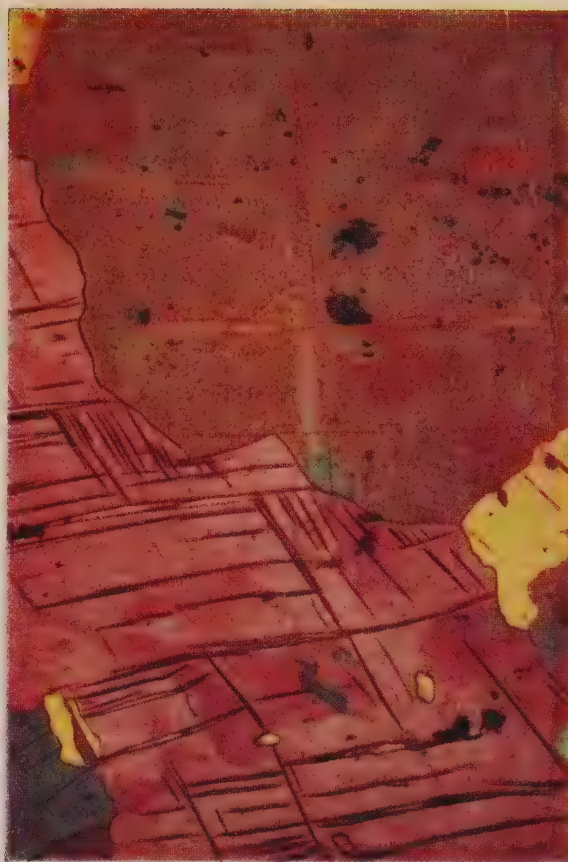


FIG. 8. — Macles sinueuses dans un même grain à structure polygonisée. Différence de densité des macles dans deux cristaux voisins (oxydation anodique).  $\times 260$



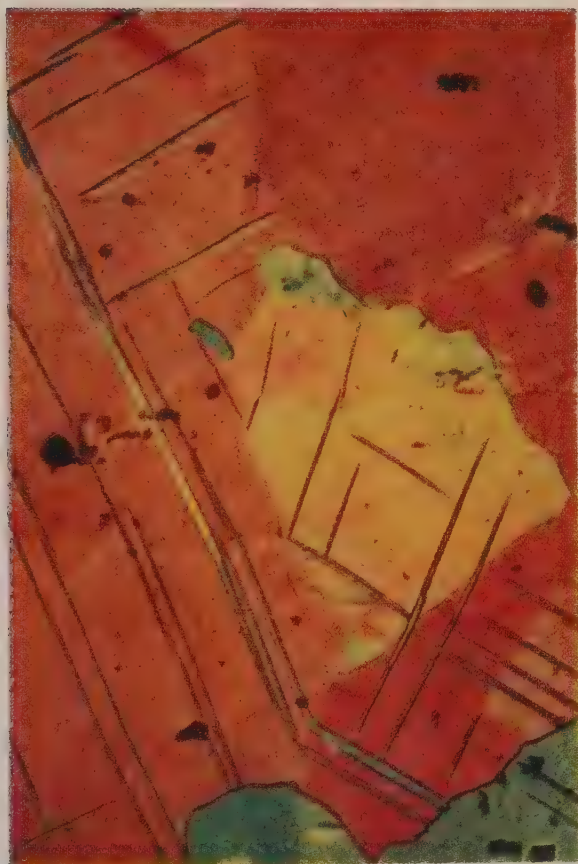


FIG. 9. — Déflexion des macles thermiques à la rencontre des joints de grains séparant des cristaux d'orientation peu différente (oxydation anodique).  
× 260

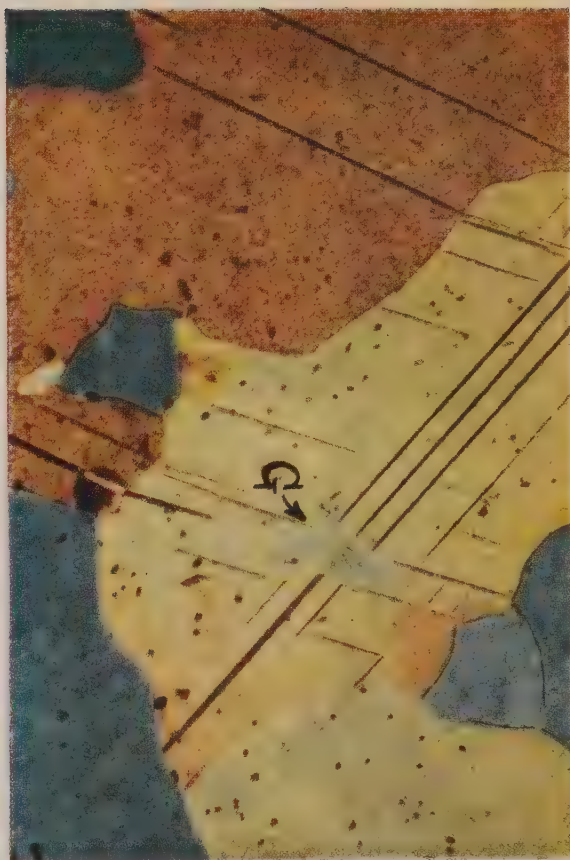


FIG. 10. — Formation d'un germe de recristallisation G à la rencontre de deux systèmes de macles dans un même cristal (oxydation atmosphérique).  
× 260





FIG. 11. — a) Zone de migration de joints de grains révélée par le gravage électrolytique suivi d'une courte oxydation à l'air.  $\times 150$



b) Même plage examinée en lumière polarisée. Seule est visible la position actuelle des joints de grains.  $\times 150$





c) Même plage après oxydation anodique. La similitude d'orientation de part et d'autre du joint I I' est matérialisée par les macles rectilignes qui le traversent.  $\times 260$





FIG. 12. — Polygonisation à faible désorientation décelée seulement par la réactivité plus grande des sous-joints de polygonisation vis-à-vis de l'oxydation anodique.  $\times 260$



FIG. 13. — Polygonisation grossière due à la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ . Variation de teinte dans un même cristal.  $\times 260$



- celles qui apparaissent après recuit dans le haut de la phase  $\alpha$  et refroidissement plus ou moins rapide jusqu'à la température ambiante. Dans ce cas, la polygonisation peut apparaître par un mécanisme analogue à celui qui provoque la subdivision des cristaux cubiques au cours du fluage à plus ou moins haute température ; les tensions provoquées au cours du refroidissement en raison de l'anisotropie de dilatation de l'uranium seraient suffisantes pour provoquer le réarrangement des dislocations en parois de dislocations.

La morphologie des structures polygonisées obtenues par refroidissement à partir de la phase  $\beta$  peut être très différente suivant les échantillons et les phases observées. Dans certains cas (fig. 12), il est difficile d'identifier les sous-grains par suite d'une similitude d'orientation et de la faible dimension de ces sous-blocs. Dans d'autres cas, au contraire, (par exemple, après refroidissement faible  $100^\circ/\text{h.}$ ), une désorientation plus forte permet de mieux distinguer les sous-grains par un contraste important de leur teinte (fig. 13).

Il faut distinguer la structure polygonisée obtenue par passage lent de  $\beta$  en  $\alpha$  à travers un gradient de température. Par ce traitement, on obtient des monocristaux (23) formés de sous-blocs allongés dans le sens de la croissance. Dans ce cas, l'oxydation anodique matérialise les sous-joints eux-mêmes par un fin liseré différemment coloré (fig. 12).

La méthode d'oxydation épitaxiale permet surtout l'observation de plus faibles différences d'orientation que la méthode d'examen en lumière polarisée. Celle-ci permet de détecter les différences d'orientation au moins supérieures à quelques degrés alors que l'oxydation permet de différencier des désorientations inférieures ou égales au degré (fig. 14).

##### 5) Mises en évidence de phases séparées.

Enfin la méthode de gravage-oxydation permet la mise en évidence de phases séparées. Nous avons étudié en particulier, deux points qui feront l'objet de deux chapitres suivants :

- étude des structures polygonisées différentes de celles décrites précédemment provoquées par des traitements en phase  $\gamma$  et précipitation des impuretés au refroidissement.
- identification d'une phase précipitée "auréolée" d'hydrure d'uranium qui influence considérablement les propriétés mécaniques de l'uranium (fig. 15).





FIG. 15. — Phase auréolée localisée sur des joints de grains séparant des cristaux d'orientation voisine ou différente. Les auréoles sont respectivement symétriques ou dissymétriques.  $\times 260$



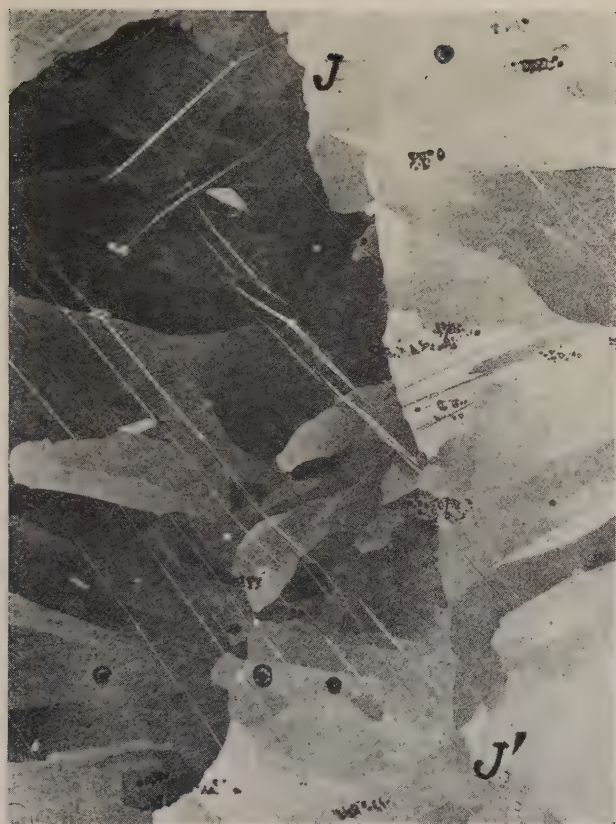


FIG. 16. — Structure  $\alpha$  polygonisée de l'uranium après recuit en phase et refroidissement lent. Joint JJ' sur lequel viennent buter les sous-joints de polygonisation.  $\times 150$

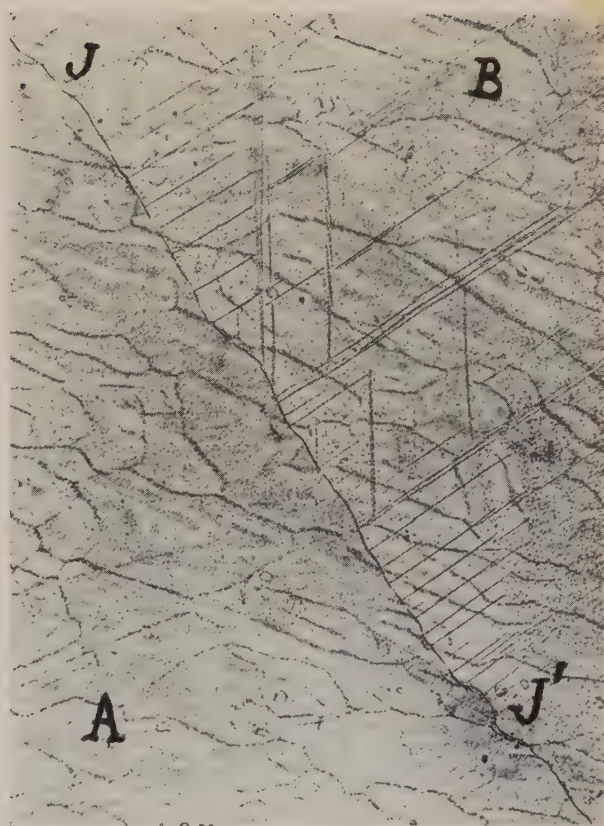


FIG. 17. — Réseau cellulaire de la sous-structure, obtenu après recuit en phase  $\gamma$  et trempe, se superposant à la structure actuelle  $\alpha$ .  $\times 150$



## CHAPITRE II

### SOUS-STRUCTURES DE POLYGONISATION PRODUITES DANS L'URANIUM, AU COURS DE TRAITEMENTS THERMIQUES EN PHASE $\gamma$ .

#### I - LES DIVERSES ORIGINES DE L'APPARITION D'IMPERFECTIONS DE STRUCTURES DANS L'URANIUM $\alpha$ .

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé que l'uranium  $\alpha$  possède une aptitude particulière à adopter une structure polygonisée. Les cristaux d'uranium  $\alpha$  préparés par refroidissement lent à travers le point de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ , présentent une structure imparfaite analogue à celle des cristaux de fer obtenus après traversée lente du point de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Ces cristaux imparfaits d'uranium sont formés de blocs d'une désorientation très variable comme le montre l'examen aux rayons X (24). Les limites, ou sous-joints de ces blocs peuvent être mis en évidence par micrographie (25) en utilisant soit la technique d'oxydation cathodique (6), soit la technique de gravage-oxydation décrite dans le chapitre I. En fait cette polygonisation de l'uranium  $\alpha$  s'apparente plutôt aux structures polygonisées qui prennent naissance au cours du fluage de métaux isotropes comme le fer et l'aluminium. Il y a en effet simultanéité de la déformation plastique créée par les contraintes dues à la contraction de volume importante ( $\frac{dV}{V} = 1,2\%$ ) accompagnant la transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  et le traitement thermique. Cette simultanéité facilite l'arrangement des dislocations en parois formant les sous-joints de polygonisation même dans le cas d'une traversée rapide du point de transformation. On observe également dans le cas d'une structure polycristalline soumise à des chauffages et à des refroidissements répétés en phase  $\alpha$ , l'apparition de sous-joints de polygonisation et des macles "thermiques". Ces sous-joints et ces macles matérialisent la naissance de contraintes entre cristaux voisins dues à la forte anisotropie de dilatation de l'uranium suivant les trois axes de la maille orthorhombique (26). Dans ce dernier cas, il y a également simultanéité de la déformation due aux tensions induites qui introduisent des défauts cristallins sous forme de dislocations, et le recuit qui réorganise ces dislocations en parois formant les contours ou sous-joints de la structure polygonisée.

Ce type de structure polygonisée est caractérisé par le fait que les sous-joints s'interrompent brutalement à la rencontre des joints de grains de la structure actuelle  $\alpha$ . La figure 16 en fournit un exemple particulièrement typique. Les sous-joints se distinguent des joints de grains par une réactivité plus faible vis-à-vis de l'attaque électrolytique et par l'absence de déviation dans le tracé des contours de grains sur lesquels ils viennent buter. Comme dans le cas des métaux classiques, ce fait est lié à l'énergie interfaciale beaucoup plus faible des sous-joints de polygonisation, comparée à celle des joints de grains (27). Ainsi tout passage par un point de transformation allotropique provoque l'apparition de structures imparfaites dues aux variations de volume entre les deux phases. Nous avons donc pensé que cette idée pouvait être étendue au cas de la transformation  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  de l'uranium, c'est-à-dire à tout métal ayant subi à un instant quelconque de son histoire thermique un traitement à haute température en  $\gamma$ . Nous avons en effet observé que dans certains cas, en plus de la sous-structure "actuelle" de l'uranium  $\alpha$ , il apparaît parfois une autre sous-structure qui se distingue nettement de la précédente par le fait qu'elle superpose son réseau à celui des joints de grains  $\alpha$ , sans qu'il y ait de relations apparentes simples avec la structure  $\alpha$ . Les joints des cristaux  $\alpha$  sont en effet traversés sans discontinuité par les joints de cette sous-structure (28). La figure 17 représente deux cristaux  $\alpha$  A et B séparés par un joint presque rectiligne JJ' sur lequel viennent buter quelques fines macles du grain B. On observe en plus, un réseau de cellules plus ou moins fermées qui traversent sans discontinuité le joint JJ'.

Nous voudrions montrer que cette sous-structure est matérialisée par la précipitation d'une ou plusieurs impuretés par suite de la différence très grande de leur solubilité dans les trois phases  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  de l'uranium. Nous indiquerons les conditions des traitements thermiques qui permettent cette précipitation des impuretés.

## II - METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES.

Avant de préciser la nature de ces traitements thermiques, nous indiquerons brièvement les méthodes expérimentales employées.

### 1) Métaux utilisés.

L'uranium qui a principalement servi à nos essais est un uranium de pureté nucléaire courante fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique. De pureté voisine de 99,8%, il a la composition suivante en impuretés : (en p. p. m).

Tableau III.

| B   | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Si | H <sub>2</sub> |
|-----|----|----|----|----|----|----|----------------|
| 0,1 | 4  | 22 | 25 | 4  | 6  | 80 | 1              |

Les échantillons utilisés avaient la forme de barreaux de section carrée de 4 mm de côté et d'une longueur de 40 mm.

Nous avons pu disposer également pour cette étude d'un uranium plus impur et d'une petite quantité d'uranium de très haute pureté d'origine électrolytique (29) et vérifier le rôle de la pureté du métal sur la mise en évidence de la sous-structure. Nous avons enfin dans une dernière partie utilisé un alliage uranium-chrome à 1,4 atomes % de Cr, préparé à partir d'un uranium du type C.E.A.

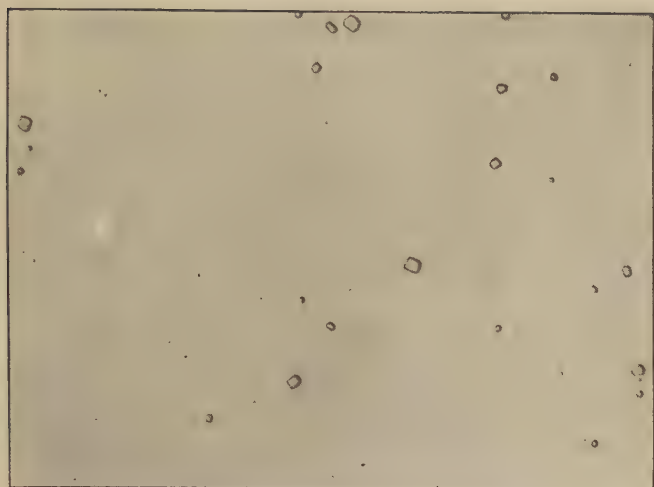
### 2) Traitements thermiques.

Tous les traitements thermiques ont été effectués en utilisant des échantillons scellés dans des ampoules de pyrex ou de silice. Cette méthode s'est avérée plus maniable que celle du recuit sous vide dynamique. De plus elle n'introduit pas de contamination comme peut le faire la méthode de recuit en bains de sel (30). Pour des recuits à des températures inférieures ou égales à 700°C, nous avons employé des tubes de pyrex remplis sous une pression telle qu'à la température du recuit, la pression de l'enceinte soit égale à la pression atmosphérique, de manière à éviter tout gonflement ou aplatissement du tube. Pour des températures de recuit supérieures à 700°C, les échantillons sont scellés sous vide dans des ampoules de silice. Le scellement se fait en plusieurs stades. Dans une première partie, on scelle sous vide (un vide primaire de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mm Hg suffit) ou sous argon à la pression déterminée, une ampoule double contenant d'une part l'échantillon et d'autre part des copeaux d'uranium découpés au préalable d'oxyde par immersion dans un mélange acide nitrique 80 % - acide acétique 20 %. Les copeaux sont ensuite chauffés au rouge sombre et agissent comme "getter" vis-à-vis des traces d'oxygène restantes. Enfin l'ampoule contenant l'échantillon est séparée des copeaux plus ou moins oxydés.

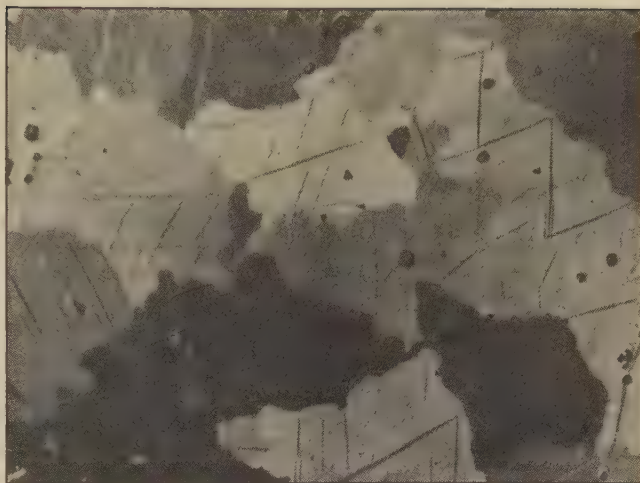
Rappelons qu'aux très hautes températures de recuit (vers 1000°C), l'uranium réagit sur la silice. Ce fait a été utilisé par E.S. Fischer pour la préparation de monocristaux d'uranium (31). Nous avons observé que les échantillons parallélépipédiques d'uranium chauffés au-dessus de 900° formaient au voisinage des arêtes reposant sur la silice un alliage U-Si qui avait la propriété de stabiliser la phase  $\beta$  par trempe. La phase  $\beta$  se transforme en phase  $\alpha$ , à la température ambiante, par un mécanisme de cisaillement, de façon analogue à la transformation de la phase  $\beta$  des alliages U-Cr à faible teneur en chrome (32). Dans le cas des recuits à hautes températures, on évite cette contamination de l'uranium par le silicium en enveloppant l'échantillon dans une feuille de tantale.

### 3) Méthodes d'examen micrographique.

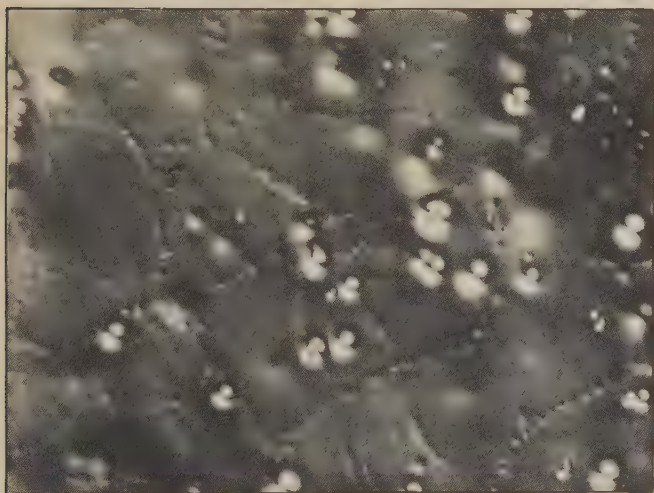
Après recuit sous ampoules scellées les échantillons sortent normalement presque exempts d'oxydation de telle sorte qu'un très court polissage électrolytique donne une surface parfaitement polie qui peut subir le gravage électrolytique décrit dans la chapitre I. Celui-ci est en effet absolument nécessaire à la révélation des différentes sous-structures développées dans l'uranium par pré-traitement à haute température, comme le montre la comparaison des figures 18 a, b, c, d. Le polissage électrolytique seul révèle les phases séparées telles que l'oxyde et les carbures. L'examen en lumière polarisée de la surface polie révèle seulement les grains et les sous-grains du moins à forte désorientation de la structure  $\alpha$ . Par contre, l'examen en contraste interférentiel de la surface polie montre outre les grosses inclusions de la figure 18 a des alignements de petits points d'attaque. Enfin le gravage électrolytique révèle outre la structure des cristaux  $\alpha$  un réseau de sous-joints superposé à la structure  $\alpha$  qui est analogue aux alignements révélés par le contraste interférentiel. C'est ce réseau ou cette nouvelle sous-structure dont nous voudrions préciser l'origine.



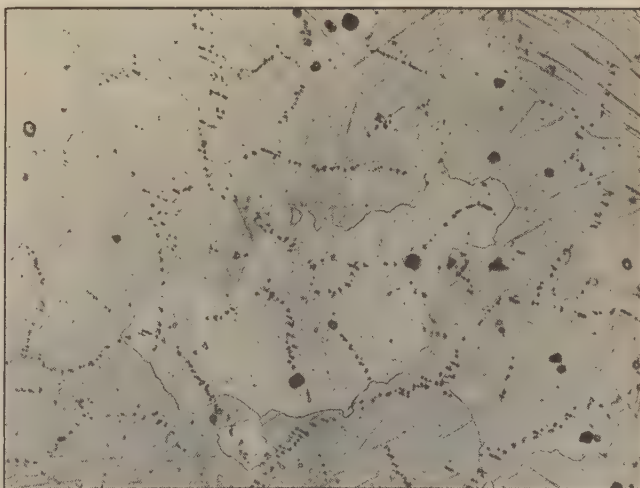
*a*



*b*



*c*



*d*

Fig. 18 - Uranium traité en phase  $\gamma$  et trempé :

- a) Surface polie électrolytiquement, lumière naturelle : aucune structure n'est révélée.
- b) Même plage examinée en lumière polarisée : mise en évidence de la structure  $\alpha$ .
- c) Même plage, examen en contraste interférentiel : mise en évidence d'une sous-structure.
- d) Même plage après "gravage électrolytique, la structure  $\alpha$  et la sous-structure sont révélées.

x 300

x 300

x 300

x 300

### III - CONDITIONS D'APPARITION DE LA SOUS-STRUCTURE.

Les conditions d'apparition (traitements thermiques, mode de refroidissement) de la sous-structure dont nous venons brièvement de décrire l'aspect morphologique sont les suivantes :

#### 1) Conditions de traitement thermique nécessaires à l'apparition de la sous-structure.

Le métal, quel que soit son nom initial, écroui, brut de coulée, recuit ou recristallisé, doit être préchauffé en phase  $\gamma$ . Nous avons vérifié qu'un métal écroui ou recristallisé chauffé en phase  $\alpha$  ou  $\beta$  ne présente jamais de sous-structure quelles que soient la durée du traitement et la vitesse de refroidissement.

#### 2) Conditions du recuit en phase $\gamma$ et de refroidissement jusqu'à la température ambiante.

La condition précédente est nécessaire, mais n'est pas suffisante pour révéler micrographiquement la sous-structure. En effet la température de recuit en phase  $\gamma$  et surtout la vitesse de refroidissement de  $\gamma$  en  $\alpha$  sont déterminantes pour la formation de la sous-structure.

Un refroidissement très lent, vitesse de refroidissement de l'ordre de  $10^\circ$  à  $30^\circ$  par heure par exemple, à partir d'une température quelconque de la phase  $\gamma$  (de  $774^\circ\text{C}$  à  $1132^\circ\text{C}$ ) ne provoque apparemment aucune sous-structure. Par contre, celle-ci apparaît toujours pour des vitesses de refroidissement moyennes allant de  $200^\circ/\text{heure}$  à la trempe à l'air.

Pour des trempes plus énergiques comme la trempe dans la glace fondante  $0^\circ\text{C}$  (\*), ou dans une saumure de chlorure de calcium à 42,5 % refroidie à  $-50^\circ\text{C}$ , la sous-structure n'apparaît que si le traitement thermique a lieu au-dessous d'une certaine température en phase  $\gamma$ . Celle-ci doit être d'autant plus basse que la trempe est plus énergique : par exemple, elle doit être inférieure à  $950^\circ\text{C}$  pour la trempe à  $0^\circ\text{C}$  et à  $900^\circ\text{C}$  pour la trempe à  $-50^\circ\text{C}$ .

Précisons que la morphologie de la sous-structure est différente suivant la vitesse du refroidissement de  $\gamma$  en  $\alpha$  après traitement de même durée à une même température en  $\gamma$  ( $850^\circ\text{C}$  par exemple). Une trempe énergique à l'eau glacée donne une sous-structure à contours très ramifiés alors qu'une trempe à l'air donne une sous-structure à cellules de formes plus géométriques et plus régulières.

Après retour à la température ambiante, un réchauffage ultérieur en  $\alpha$  ou  $\beta$  peut avoir les conséquences suivantes sur la structure finale de l'uranium.

a) Dans le cas où la sous-structure existe, il est possible de la faire disparaître par un recuit prolongé en haut de la phase  $\alpha$  (150 heures à  $640^\circ\text{C}$ ) ou en phase  $\beta$  (50 heures à  $700^\circ\text{C}$ ). Cette disparition semble liée plutôt à la coalescence de très fines particules d'une seconde phase qui matérialisent les contours de la sous-structure par leurs alignements.

b) Au contraire, dans le cas où une trempe trop énergique à partir de la phase  $\gamma$  n'a pas permis de révéler une sous-structure, un réchauffage court dans le haut de la phase  $\alpha$  (1 heure à  $640^\circ\text{C}$  ou en phase  $\beta$  (15 minutes à  $700^\circ\text{C}$ ) suivi d'un refroidissement à la température ambiante permet de faire réapparaître par gravage électrolytique une sous-structure.

Ces différents résultats sont rassemblés schématiquement dans les figures 19 et 20.

### IV - MECANISMES DE FORMATION DE LA SOUS-STRUCTURE.

#### 1) Première hypothèse sur l'origine de la sous-structure.

Les conditions d'apparition de cette sous-structure permettent de formuler une première hypothèse sur son origine. Tout d'abord la nécessité d'un traitement thermique en phase  $\gamma$  et le fait que cette sous-structure est entièrement indépendante de la structure actuelle  $\alpha$  incite à penser qu'il s'agit des "vestiges" d'une structure stable à haute température.

Les faits observés en ce qui concerne l'influence jouée par la température de recuit en phase  $\gamma$  ainsi que par la vitesse de refroidissement sur l'apparition du phénomène, suggèrent en outre que le réseau des joints de cette sous-structure est matérialisé par la précipitation d'une ou plusieurs impuretés du métal. On sait en effet d'après les diagrammes publiés pour les alliages binaires d'uranium (34), que la

-----  
(\*) Pour caractériser la vitesse de trempe, nous considérons simplement la température du milieu de trempe. Ce point de vue est évidemment trop simpliste. En effet comme l'ont montré R. Bigot et R. Faivre (33) par enregistrement des courbes de refroidissement en utilisant un oscillographe cathodique, on ne peut définir la vitesse de trempe uniquement par la température initiale du métal et la température du milieu de trempe. Dans un intervalle donné de températures, la vitesse de refroidissement peut varier considérablement suivant le milieu de trempe. Et inversement par un même milieu de trempe la vitesse de refroidissement varie en fonction de l'intervalle de températures : par suite d'un phénomène de caléfaction la vitesse de trempe peut être plus faible dans les domaines des hautes températures que dans le domaine des températures moyennes.

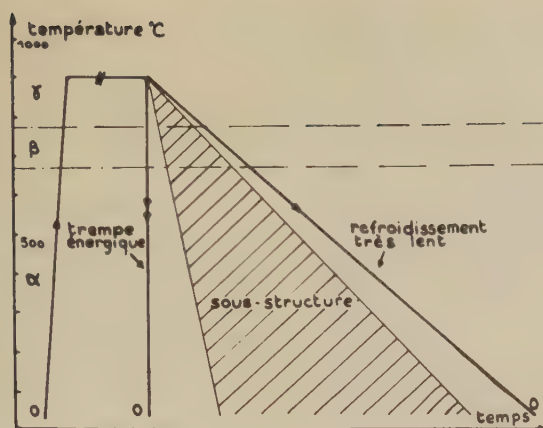


Fig. 19 - Schéma figurant les traitements (recuits en  $\gamma$  et refroidissements) permettant la détection de la sous-structure.

solubilité de l'élément d'addition à l'uranium est en général plus élevée en  $\gamma$  que celle observée en phase  $\beta$  ou  $\alpha$ . Si donc la teneur totale en impuretés de l'uranium n'est pas trop grande, on peut supposer que celles-ci sont entièrement solubilisées au cours du recuit en  $\gamma$ . Au refroidissement les impuretés peuvent précipiter au passage en  $\beta$  et surtout en  $\alpha$ , à condition cependant que la vitesse de refroidissement ne soit pas trop élevée.

Si nous admettons cette hypothèse, la vitesse de refroidissement doit donc être déterminante dans l'apparition de la sous-structure. C'est bien ce que nous avons observé. Au cours d'une trempe trop brutale, les impuretés n'ont pas le temps de se précipiter dans les contours de la sous-structure, mais peuvent être conduites à précipiter par un réchauffage en  $\alpha$  ou  $\beta$  suivant cette trempe trop brutale. Il est nécessaire cependant que ce réchauffage ne soit pas trop prolongé pour provoquer une coalescence des particules de précipité.

Ce rôle des impuretés étant admis, il est nécessaire de préciser la nature des joints de la sous-structure. A la suite de ces premières expériences, il semble cependant que l'on puisse exclure l'hypothèse que la sous-structure représente le réseau des joints de grains de l'uranium  $\gamma$  ou de l'uranium  $\beta$ , en raison de la très faible dimension moyenne des mailles de la sous-structure par rapport à celle des cristaux  $\alpha$  actuels. Il est en effet vraisemblable que les cristaux de la phase  $\beta$  ou  $\gamma$  existant à haute température peuvent grossir et avoir une taille supérieure à celle des cristaux  $\alpha$ , surtout en ce qui concerne la structure cubique centrée  $\gamma$ . De fait l'observation plus attentive d'une grande surface d'uranium prétraité en  $\gamma$  montre que le réseau des sous-joints de la sous-structure présente dans leur tracé de brutales discontinuités qui dessinent un réseau polygonal assez régulier de bandes étroites exemptes de précipités et à beaucoup plus grande échelle que le réseau des contours de grains actuels (fig. 21). C'est plutôt ce réseau blanc polygonal à grande échelle qui pourrait représenter les contours des grains de l'uranium  $\beta$  ou  $\gamma$ . Nous donnerons plus loin les preuves complémentaires à l'appui de cette hypothèse.

En ce qui concerne la sous-structure elle-même due au prétraitement  $\gamma$ , nous pensons qu'elle représente un réseau de polygonisation formé à haute température par passage du point de transformation  $\beta \rightarrow \gamma$ . Il ne s'agit pour l'instant que d'une hypothèse exprimée par analogie avec l'apparition de la polygonisation de l'uranium  $\alpha$  due au passage du point de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ . Des expériences complémentaires permettent de confirmer cette hypothèse et surtout de préciser dans quel sens la transformation  $\beta \rightarrow \gamma$  provoque des tensions dues aux différences de volume entre les deux phases, suffisantes pour créer un réseau de dislocations. En effet on peut aussi bien penser que la polygonisation se produit au chauffage de  $\beta$  en  $\gamma$  qu'au cours du refroidissement de  $\gamma$  en  $\beta$ .

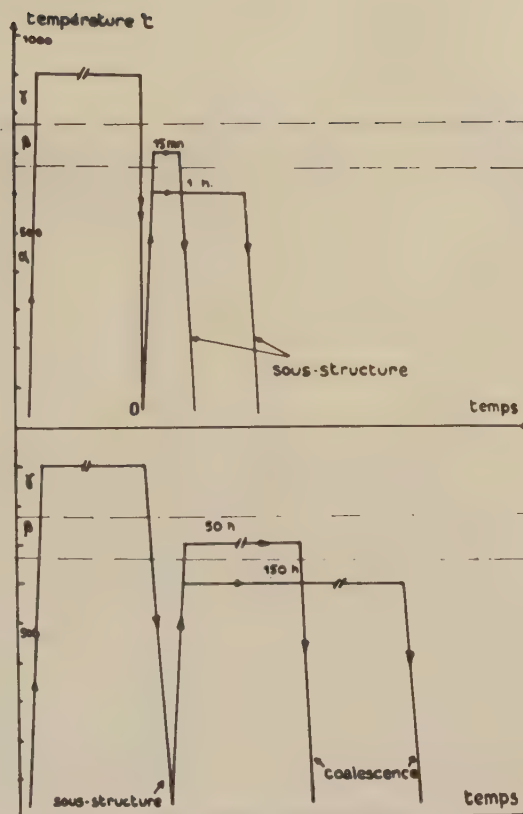


Fig. 20 - Schéma illustrant :  
a) les traitements faisant apparaître la sous-structure, après recuit et trempe trop énergétique pour permettre l'observation de celle-ci,  
b) les traitements provoquant une coalescence.

## 2) Expériences complémentaires concernant l'apparition de la sous-structure.

Pour choisir entre ces deux alternatives, nous avons cherché à préciser la nature des facteurs susceptibles de modifier la morphologie et la taille moyenne des cellules de la sous-structure.

### a) Influence de la vitesse de traversée du point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ .

Si l'on suppose que la polygonisation mise en évidence par cette sous-structure est provoquée par les tensions induites par la deuxième transformation allotropique à 774°C, la vitesse de passage à travers ce point de transformation doit jouer un rôle essentiel. Nous avons observé en fait que des variations de la vitesse de montée en température depuis l'ambiante jusqu'en phase  $\gamma$  de 50°C à 500°C/h ne provoquent pas de modifications de la dimension des cellules. Par contre la vitesse de refroidissement de  $\gamma$  à  $\beta$  joue un rôle prépondérant. L'uranium recuit en phase  $\gamma$  à 850°C, puis trempé à l'eau, donne une sous-structure à cellules de petites dimensions (fig. 22) ; au contraire une traversée lente du point de transformation  $\gamma \rightarrow \beta$  (180°C/heure) suivie d'une trempe à l'eau conduit à un élargissement des cellules de la sous-structure (fig. 23). Cette augmentation de dimensions s'accroît encore par refroidissement lent dans le four depuis la température de 850°C ( $\gamma$ ) jusqu'à l'ambiante (fig. 24). La coalescence des impuretés matérialisant la sous-structure augmente bien entendu au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement diminue.

### b) Influence de trempes étagées en phase $\beta$ sur l'aspect micrographique de la sous-structure.

Ce fait est également observé au cours de trempes interrompues en phase  $\beta$  : lorsque le traitement en phase  $\gamma$  est suivi d'une trempe et d'un circuit en phase  $\beta$ , on observe une croissance de la taille des cellules et une coalescence d'autant plus importante que le temps de recuit en phase  $\beta$  est plus long.

### c) Influence de la durée et de la température de recuit en phase $\gamma$ .

Dans l'hypothèse d'une polygonisation qui aurait lieu au cours du chauffage de  $\beta$  en  $\gamma$ , la durée et la température de recuit en phase  $\gamma$  devraient provoquer un grossissement des cellules par le processus classique de croissance des structures polygonisées observées par exemple sur l'aluminium (35) et les ferro-silicium (36). En fait des recuits variant de 5 minutes à 170 heures à des températures s'échelonnant de 800° à 1000°C, n'amènent aucune variation de la sous-structure.

### d) Sous-structure dans l'uranium brut de coulée.

L'uranium brut de coulée, lorsque la vitesse de refroidissement a été suffisamment rapide, présente une sous-structure tout-à-fait analogue, c'est-à-dire en surimpression sur la structure  $\alpha$  actuelle à gros grains. Elle a d'ailleurs été signalée dans ce cas sur de l'uranium très pur, brut de coulée par Blumenthal (37) sans que cet auteur formule une hypothèse quant à son origine. Dans le cas des structures brutes de coulée, seul un mécanisme faisant intervenir le passage du point de transformation dans le sens  $\gamma \rightarrow \beta$  peut être évidemment mis en cause pour la formation de la sous-structure. D'autre part, il ne s'agit pas d'un vestige de la structure dendritique de fonderie  $\gamma$ , car un nouveau réchauffage même court en phase  $\gamma$  suivi d'une trempe donne un réseau de sous-structure tout-à-fait distinct de celui du métal brut de coulée.

En conclusion tous ces faits apportant un appui complémentaire à l'hypothèse que la sous-structure a pour origine un réseau de sous-joints de polygonisation formés au cours du refroidissement de  $\gamma$  en  $\beta$ . Les dislocations créées par les tensions internes dues à la contraction de volume au passage  $\gamma \rightarrow \beta$  s'aligneraient en parois de dislocations où viennent précipiter les impuretés de l'uranium. Il n'est pas possible cependant de dire s'il s'agit d'"atmosphères" de Cottrell ou de la précipitation d'une nouvelle phase autour des dislocations. Ce mécanisme provoque ainsi une nouvelle répartition des impuretés dans l'uranium de sorte que la sous-structure doit apparaître plus ou moins nettement suivant la teneur totale en impuretés disponible pour former ces associations entre dislocations et impuretés. De fait un uranium plus pur (d'origine électrolytique) montre un réseau de sous-joints beaucoup plus délié et discontinu que l'uranium de pureté courante (quelques 200 p. p. m.) (fig. 25).

Enfin des observations sur la sous-structure dans des alliages peu chargés en chrome (1,4 At. % Cr) ont permis de confirmer avec plus de certitude encore le mécanisme de la polygonisation dans le sens  $\gamma \rightarrow \beta$  et aussi de préciser la nature du réseau de "joints blancs" décrit précédemment.

## V - SOUS-STRUCTURES DANS LES ALLIAGES URANIUM-CHROME A FAIBLE TENEUR EN CHROME.

Les alliages uranium-chrome sont particulièrement intéressants pour confirmer définitivement l'interprétation de la sous-structure de polygonisation des hautes températures. Les raisons de ce choix sont les suivantes :

a) comme l'a montré Tucker (38), il est possible par une addition relativement faible de chrome à l'uranium, soit 1,4 At. % de stabiliser par trempe à la température ambiante la phase  $\beta$ . Si donc la trempe a lieu d'une température du domaine  $\gamma$ , on pourra étudier directement la polygonisation de la phase  $\beta$  due au changement de phase  $\gamma \rightarrow \beta$ .



FIG. 21. — Discontinuités dans le réseau de la sous-structure formant un réseau « blanc » polygonal.  $\times 300$



FIG. 22. — Uranium recuit 16 h à  $850^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma$ ), puis trempé à l'eau. Sous-structure à cellules de petites dimensions.  $\times 150$

mi

no

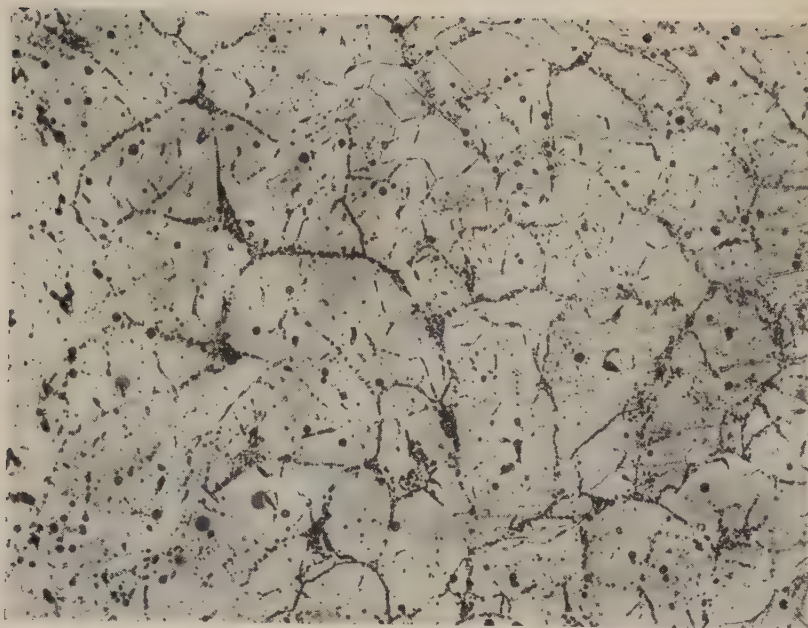


FIG. 23. — Uranium recuit 16 h à 850° C ( $\gamma$ ), refroidi à 180°/h jusqu'à 720° C ( $\beta$ ), puis trempé à l'eau. Sous-structure à larges cellules.  $\times 150$

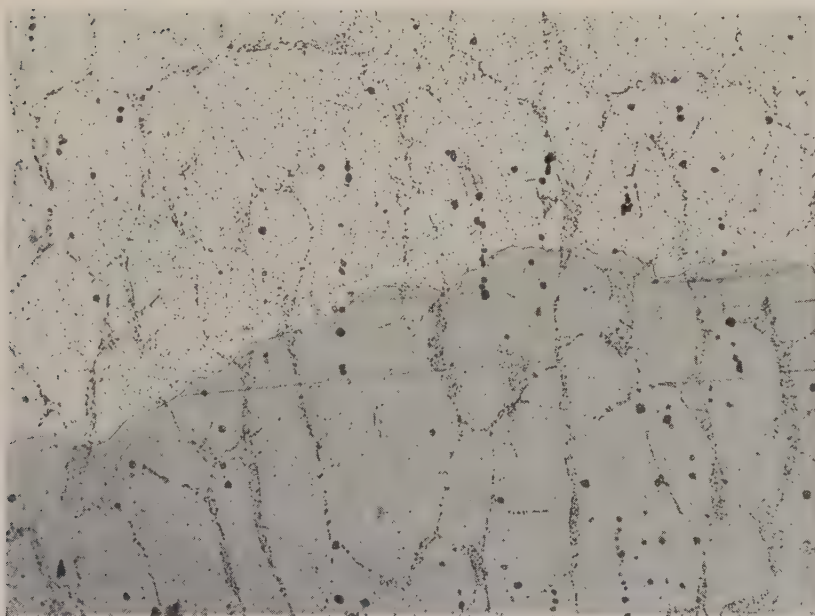


FIG. 24. — Uranium recuit 16 h à 850° C ( $\gamma$ ), refroidi à 180°/h jusqu'à 20° C. Cellules de grandes dimensions et coalescence des impuretés.  $\times 150$





Fig. 25 - Réseau de sous-structure dans l'uranium d'origine électrolytique, recuit 15 h à 850°C ( $\gamma$ ) et trempé à l'eau  $\times 300$ .

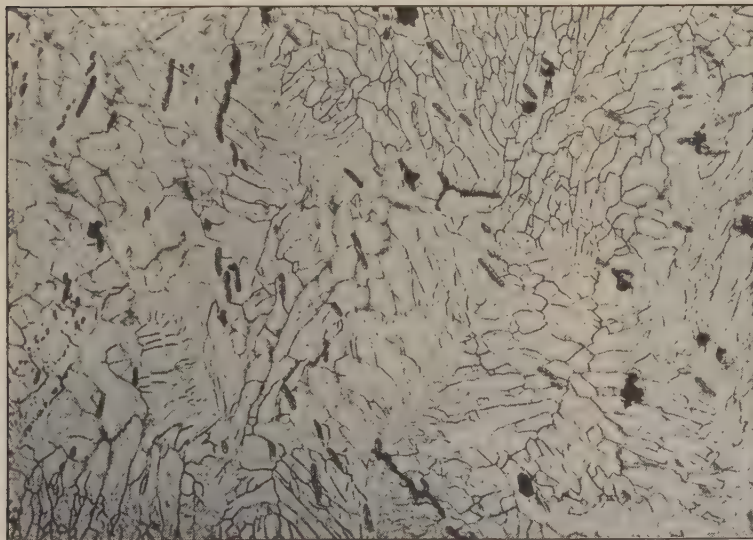


Fig. 27 - U-Cr, 1,4 At. % recuit 100 h à 850°C ( $\gamma$ ), trempé à l'air. Mise en évidence d'une sous-structure analogue à celle de l'uranium ordinaire.  $\times 150$

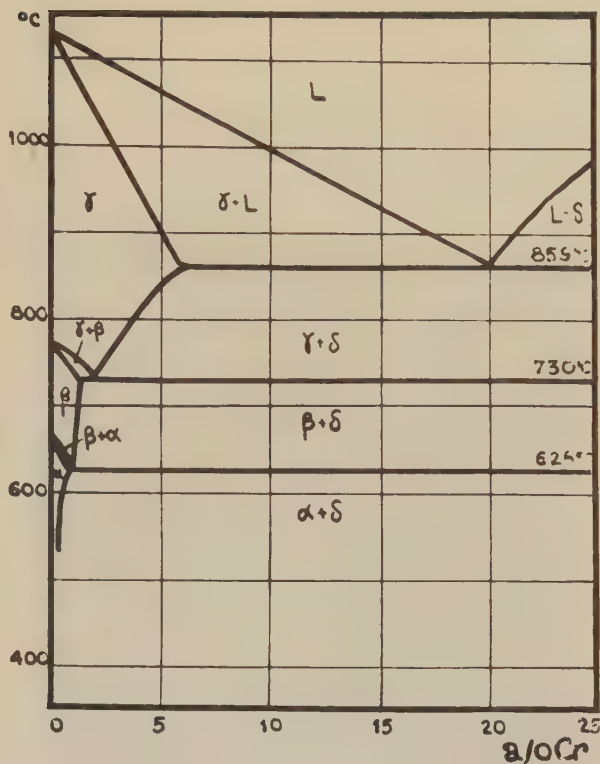


Fig. 26 - Diagramme d'état des alliages uranium-chrome (d'après (34)).

b) le diagramme d'état des alliages U-Cr (fig. 26) montre deux transformations eutectiques successives quand on passe de  $\gamma$  en  $\beta$  et de  $\beta$  en  $\alpha$ . Ceci implique donc que la solubilité maximale du Cr dans les trois variétés,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de l'uranium décroît dans l'ordre  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$ . La teneur de 1,4 At. % Cr qui permet d'après Tucker de stabiliser la phase  $\beta$  par trempe est nettement inférieure à la solubilité maximum du chrome dans la phase  $\gamma$  soit 5 At. %. Au cours du recuit en  $\gamma$  le chrome est donc entièrement à l'état de solution solide. Par contre la solubilité maxima du Cr dans l'uranium  $\beta$  est de environ 1,4 At % et de 0,5 At % dans l'uranium  $\alpha$ . Au cours du refroidissement de  $\gamma$  en  $\beta$  il y aura donc précipitation possible d'une partie du Cr. D'après nos observations sur l'uranium pur, nous avons admis qu'il y avait nécessairement précipitation des atomes d'impuretés pour révéler la polygonisation  $\gamma \rightarrow \beta$ .

Ce même mécanisme peut donc jouer également pour les alliages U-Cr dilués.

Les alliages U-Cr laminés à froid sont comme l'uranium recuits en phase  $\gamma$  sous ampoule de silice et trempés à la température ambiante dans les mêmes conditions de vitesse de refroidissement que celles



*a*



*b*

Fig. 28 - U-Cr 1,4 At. % recuit 100 h à 850°C ( $\gamma$ ), trempé à l'air.

a) examen en lumière polarisée : mise en évidence de la structure  $\beta$ .

$\times 150$

b) après attaque électrolytique, mise en évidence de sous-structure dont les contours s'arrêtent sur les joints  $\beta$ .

$\times 150$

(Pour une meilleure compréhension de la figure b, les contours  $\beta$  ont été renforcés).

qui ont permis de révéler les sous-structures dans l'uranium pur. Les alliages sont polis et gravés électrolytiquement sensiblement dans les mêmes conditions que l'uranium.

Les résultats sont les suivants :

1) Disposition relative des joints de la sous-structure et des joints de la structure  $\beta$ .

Après recuit en phase  $\gamma$  (par exemple 100 heures à  $850^{\circ}\text{C}$ ) suivi d'une trempe à l'air, on stabilise la phase  $\beta$  qui se forme après passage du point de transformation  $\gamma \rightarrow \beta$ . Par suite de la structure quadratique de la phase  $\beta$ , l'examen en lumière polarisée entre nicols croisés permet la mise en évidence des grains  $\beta$ , d'une manière semblable à la mise en évidence des grains de la structure orthorhombique de l'uranium  $\alpha$ , quoique avec un contraste plus faible. Comme dans le cas de l'uranium pur, il n'est pas possible de révéler une sous-structure après le seul polissage électrolytique. Par contre un "gravage électrolytique" (en utilisant le bain acéto-chromique I sous une tension de 5 à 6 volts pendant 5 minutes) fait apparaître un réseau cellulaire tout à fait analogue à celui de la sous-structure rencontrée dans le cas de l'uranium pur (fig. 27). La comparaison de plusieurs plages examinées en lumière polarisée et après gravage montre que les joints de cette sous-structure s'interrompent à la rencontre des joints déchiquetés de la structure  $\beta$  (fig. 28).

Après gravage électrolytique, la surface de l'échantillon d'uranium-chrome n'est plus active à la lumière polarisée. C'est pourquoi, nous avons effectué après gravage un polissage dans un électrolyte à base d'acide phosphorique d'une durée assez courte pour ne pas éliminer complètement l'effet du gravage mais suffisant cependant pour permettre à nouveau l'examen en lumière polarisée. Il est possible ainsi de définir plus nettement les contours de grains des cristaux  $\beta$  et de les distinguer sans ambiguïté des sous-joints eux-mêmes qui ont été révélés par le gravage antérieur. Les fig. 29 a et 29 b comparent l'aspect de la même plage après gravage électrolytique seul et après repolissage court et examen en lumière polarisée.

Le mode opératoire est le suivant :

- a) polissage et gravage électrolytique dans le bain acéto-chromique (cf. chapitre I).
- b) polissage électrolytique d'une minute sous une tension de 12 volts dans l'électrolyte suivant :

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| ( $\text{PO}_4\text{H}_3$ , pur d = 1,71 ..... | 500 cm <sup>3</sup> |
| (Ethylène-glycol pur .....                     | 500 cm <sup>3</sup> |
| (Alcool éthylique à $96^{\circ}$ .....         | 800 cm <sup>3</sup> |

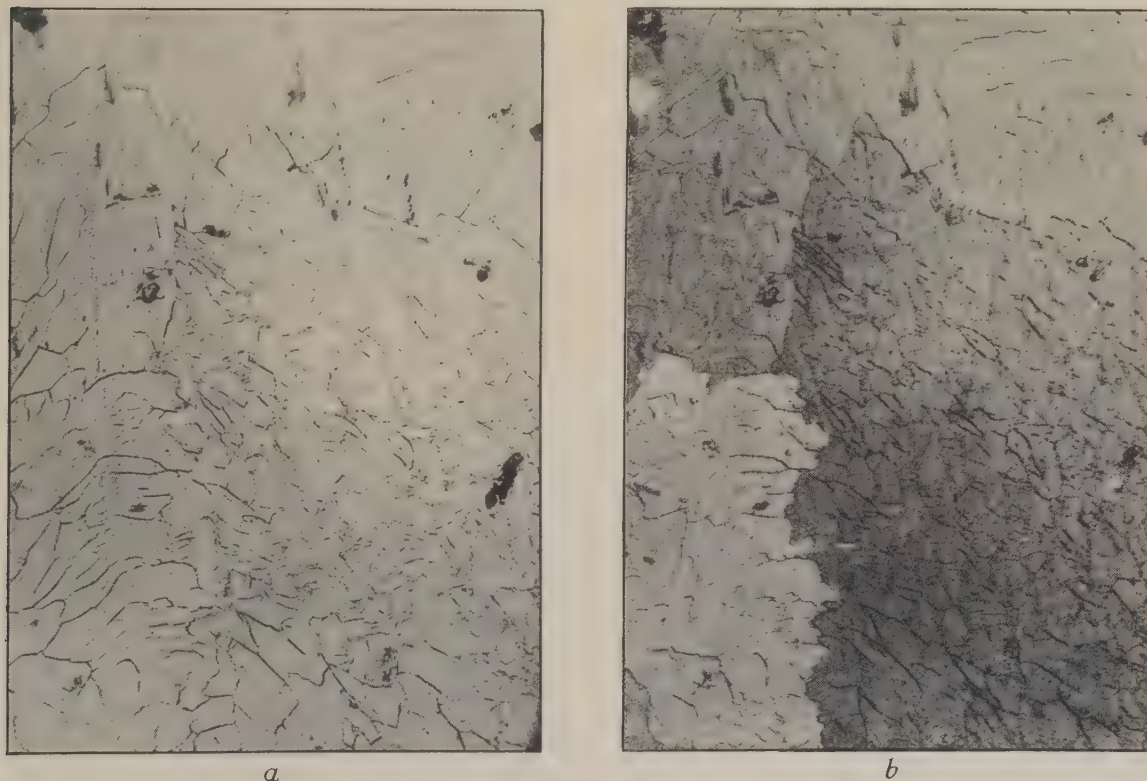


Fig. 29 - U-Cr 1,4 At. % recuit 100 h à  $850^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma$ ), trempé à l'air.  
a) Sous-structure mise en évidence par gravage électrolytique.  $\times 150$   
b) Même plage après polissage de 1 mn dans le bain phosphorique-alcool, examen en lumière polarisée : disposition relative des sous-joints et des joints  $\beta$ .  $\times 150$

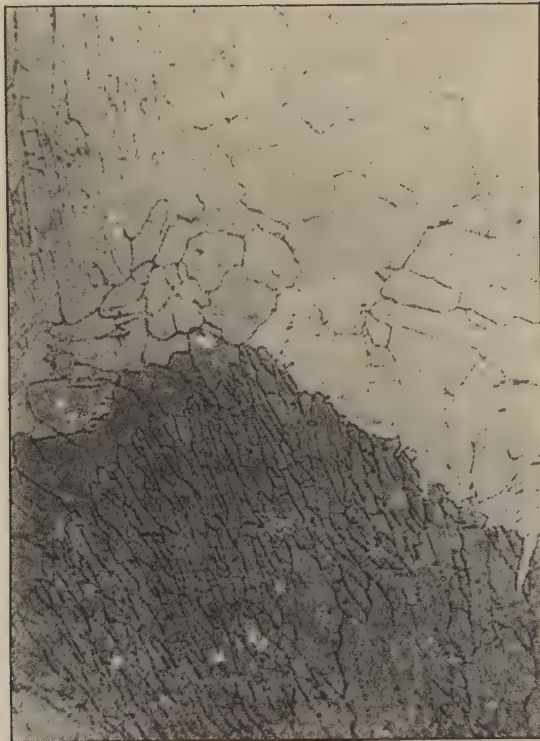


Fig. 30 - U-Cr 1,4 At. %, recuit 100 h à 850°C ( $\gamma$ ), trempé à l'eau. Surface gravée et repolie dans l'électrolyte phosphorique, examen en lumière polarisée. Les sous-joints correspondent à la polygonisation de la phase  $\beta$ . x150

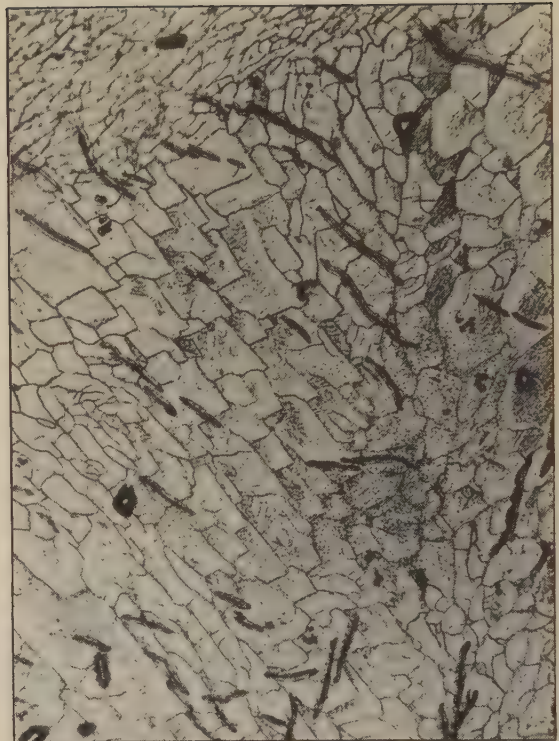


Fig. 31 - U-Cr 1,4 At. %, recuit 100 h à 850°C ( $\gamma$ ), trempé à l'air. Gravage électrolytique, morphologie géométrique et régulière de la sous-structure. x 150



a



b

FIG. 32. — U-Cr 1,4 At. %, même traitement que la figure précédente.

a) examen en lumière polarisée;

b) examen après attaque électrolytique.

Excroissance C du cristal A dans le cristal B.  $\times 250$



Ce même électrolyte a été utilisé par Daane et Wilson (40) pour l'étude des alliages U-Cr beaucoup plus chargés en chrome.

Le fait que les sous-joints à l'intérieur des cristaux viennent s'arrêter brutalement sur les contours des cristaux  $\beta$  sans les traverser montre bien que ces sous-joints correspondent à la polygonisation de la structure actuelle  $\beta$  après passage de  $\gamma$  en  $\beta$  (fig. 30).

Une confirmation de cette idée est donnée par le fait que si l'alliage U-Cr brut de laminage est recuit seulement en  $\beta$  (à 750°C par exemple) puis trempé les cristaux de la phase stabilisée ne présentent aucune sous-structure.

## 2) Morphologie particulière de la sous-structure des alliages uranium-chrome.

Après recuit en  $\gamma$  suivi d'une trempe, les alliages U-Cr à 1,4 At. % présentent donc une structure  $\beta$  polygonisée dont l'origine est la même que celle observée sur l'uranium pur. Mais cette sous-structure des alliages U-Cr présente en général une forme plus régulière et plus géométrique que celle de l'uranium pur (fig. 31). D'autre part les sous-joints s'attaquent presque avec la même intensité que les contours de grains  $\beta$ . Ceci peut être dû à la plus grande quantité d'atomes dissous qui peuvent se précipiter au cours du refroidissement sur les dislocations de la structure polygonisée, soit sous la forme d'une phase séparée, soit sous la forme d'atmosphères de Cottrell. Ceci est vraisemblable car la concentration de l'alliage étudié est voisine de la solubilité maximum en chrome à la température du palier eutectoïde  $\gamma \rightarrow \beta$ .

La figure 32 montre un aspect très caractéristique de la structure polygonisée. Une excroissance C du cristal A dans le cristal B présente un contour de grain très sinueux. Il est remarquable que tous les sous-joints du cristal C aboutissent exactement en chaque point singulier du contour séparant C et B. Cette disposition relative rappelle tout à fait la structure polygonisée de Beck et Sperry (41) dans les régions d'un cristal qui se développe par un mécanisme de "migration induite par une tension".

## 3) Discontinuités dans le réseau de sous-joints de la structure polygonisée : origine du réseau de "joints blancs".

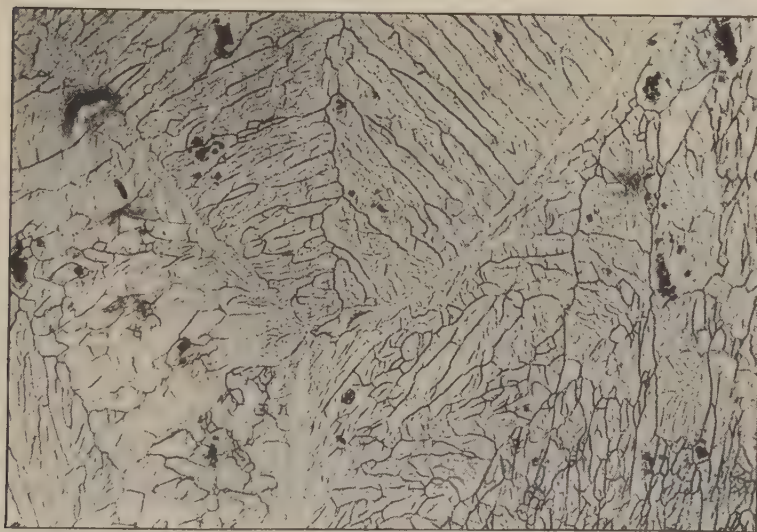


Fig. 33 - U-Cr 1,4 At. %, même traitement que les fig. précédentes. Réseau de "joints blancs".  $\times 150$

Comme dans le cas de l'uranium pur, on rencontre fréquemment pour les alliages U-Cr à 1,4 % trempés de  $\gamma$  des réseaux polygonaux de "joints blancs" correspondant à des discontinuités dans le réseau de sous-joints  $\beta$  (fig. 33). Il semble qu'on puisse considérer deux cas différents de "joints blancs" en se basant sur la morphologie générale des sous-joints  $\beta$  de part et d'autre des joints blancs.

a) Dans certains cas, les "joints blancs" correspondent seulement à des discontinuités dans les sous-joints sans que les cellules que ceux-ci délimitent voient leur dimension moyenne ou leur aspect plus ou moins allongé se modifier de part et d'autre du joint blanc. D'autre part, la comparaison de la surface examinée en lumière polarisée et de la même surface gravée montre

que les "joints blancs" sont tout à fait distincts des contours  $\beta$ .

Il semble donc que ces joints blancs ne peuvent être que les vestiges des contours de grains de l'alliage en phase  $\gamma$ . A l'appui de cette interprétation, nous avons tenté de révéler la structure  $\gamma$  par attaque thermique. Pour cela, au lieu de sceller l'échantillon sous argon, l'alliage est recuit sous ampoule de silice scellée sous vide secondaire élevé. Dans ces conditions le recuit en  $\gamma$  provoque l'attaque thermique de la structure : après rupture de l'ampoule, la structure  $\gamma$  apparaît macrographiée en ce sens que les divers cristaux  $\gamma$  apparaissent déchaussés les uns des autres par suite d'une attaque thermique préférentielle aux joints des grains. On peut repolir très légèrement la surface attaquée thermiquement et la graver électrolytiquement. On observe alors une superposition rigoureuse des traces intergranu-

laïres d'attaque thermique et des "joints blancs révélés" par le gravage. Les figures 34 a et 34 b montrent la même plage d'un échantillon d'U-Cr à 1,4 At. % après repolissage de 2 et 4 minutes respectivement. Le fossé d'attaque thermique est presque complètement nivelé après 4 minutes, mais on voit plus distinctement la concordance du joint blanc et du fossé d'attaque thermique.

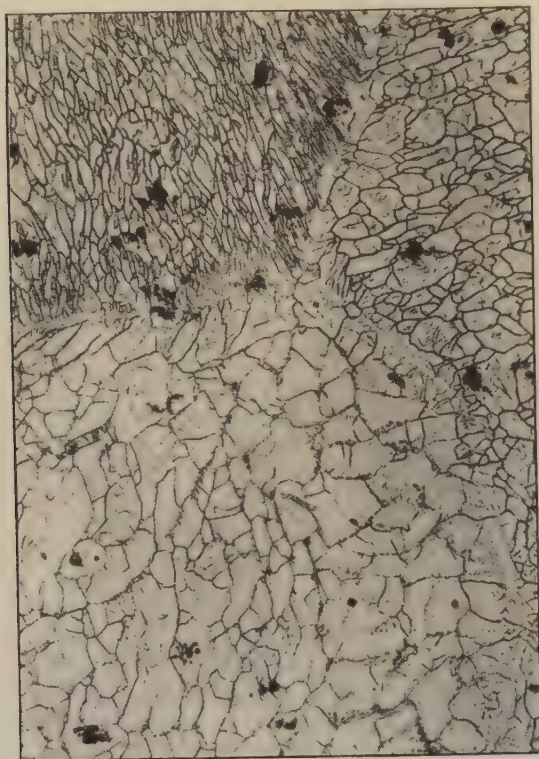


Fig. 36. Même traitement que la fig. 35. Sur une même plage, on observe à la fois la coïncidence et la non coïncidence des joints blancs avec les changements de la morphologie de la sous-structure.  $\times 150$

b) Dans d'autres cas les "joints blancs" séparent très nettement deux plages de la sous-structure  $\beta$  à morphologie très différente (fig. 35). Si on admet la conclusion ci-dessus, apportée par l'attaque thermique, que les "joints blancs" correspondent aux joints de la phase  $\gamma$ , on est conduit à penser que dans ce deuxième cas, les joints de la phase  $\beta$  peuvent coïncider exceptionnellement avec les joints de la phase  $\gamma$ . Autrement dit, il n'est pas impossible que dans certaines circonstances il y ait une véritable transformation massive (42), c'est-à-dire qu'un cristal de la phase  $\gamma$  pourrait donner naissance à un cristal de la phase  $\beta$  adoptant les mêmes limites que le cristal initial  $\gamma$ . Ce mécanisme n'est possible évidemment que s'il existe des relations d'orientation bien définies entre la structure  $\gamma$  et la structure  $\beta$ . Celles-ci n'ont pas encore été cependant étudiées par rayons X dans le cas de l'uranium.

Notons enfin que le plus souvent les deux types de joints blancs correspondant aux deux cas a et b se rencontrent sur une même plage. Dans la figure 36, les "joints blancs" AB et BC correspondent à une brutale discontinuité dans la morphologie des sous-joints de la structure  $\beta$  polygonisée, coïncident à la fois avec les joints de la structure  $\gamma$  et de la structure  $\beta$  actuelle. Au contraire, les "joints blancs" BD, DE, EF etc. sont d'anciens joints  $\gamma$  mais ne coïncident pas avec les joints  $\beta$  actuels.

## V - DISCUSSION ET CONCLUSIONS.

La mise en évidence de structures de polygonisation formées à haute température, tant dans l'uranium que dans l'alliage peu allié U-Cr, au cours du

passage  $\gamma \rightarrow \beta$  pose divers problèmes.

1) Il serait important de définir la nature de l'impureté ou des impuretés qui jouent le rôle de "révélateur" de la structure polygonisée aux hautes températures.

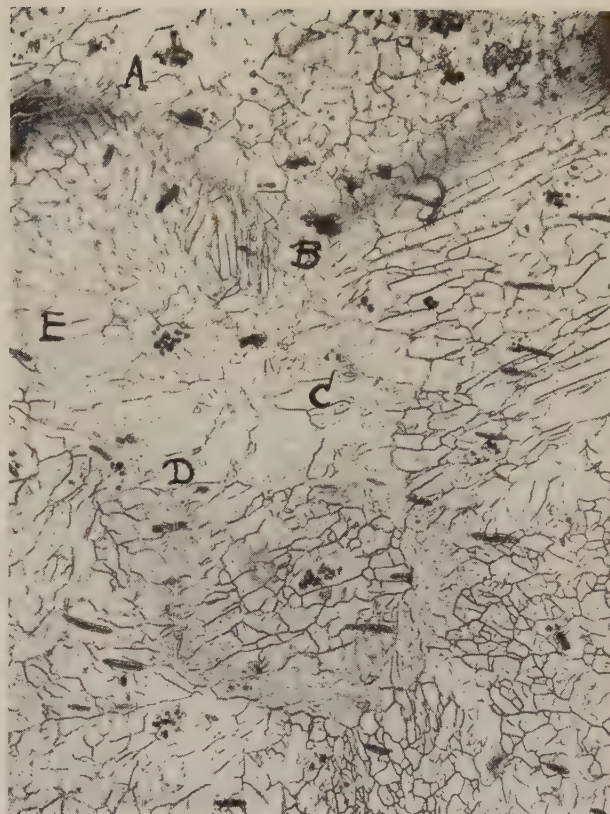
En effet nous avons supposé, à propos du rôle joué par la vitesse de refroidissement, que les sous-joints n'étaient révélés que dans la mesure où des alignements de dislocations étaient associés à des atomes d'impuretés. C'est la même idée qui a permis à Wyon et Lacombe (43) d'expliquer le rôle de l'impureté fer dans l'aluminium dans la révélation par figures de corrosion des sous-joints de macro-mosaïque. De même Gilman (44) a montré le rôle de traces de cadmium pour révéler les dislocations dans les cristaux de zinc. Des traces de carbone, d'après Suits et Low (45) jouent le même rôle pour révéler les dislocations dans le fer  $\alpha$ .

Pour l'uranium que nous avons étudié, il n'est malheureusement pas possible de préciser si telle ou telle impureté a un rôle prépondérant, par contre la plus grande netteté des structures polygonisées des alliages dilués U-Cr semble indiquer que le chrome participe effectivement au mécanisme d'association dislocation-impureté.

2) Dans le cas de l'uranium pur, il est très remarquable que l'on puisse révéler en superposition avec la structure  $\alpha$  actuelle, les vestiges des anciens contours de grains de la phase  $\gamma$  et de la phase  $\beta$ . Mais il est encore plus remarquable que l'on puisse révéler les sous-joints de la structure  $\beta$  polygonisée en dépit du balayage de la structure de haute température par les joints de grains de la phase  $\alpha$  au cours du refroidissement de  $\beta$  en  $\alpha$ . On est obligé de supposer que les déplacements considérables des joints  $\alpha$  s'effectuent en laissant "in situ" à la fois les atomes d'impuretés précipités et une partie des alignements des dislocations. Nous avons pu observer directement la très grande stabilité de la sous-structure de la phase  $\beta$  dans le cas des alliages U-Cr à 1,4 atomes %, en effet la phase  $\beta$  qu'on obtient par trempe



a



b

FIG. 34. — U-Cr 1,4 At. %, recuit à 850° C ( $\gamma$ ) sous vide en nacelle de silice.  
 a) Polissage de 2 minutes et attaque électrolytique. « Fossés d'attaque thermique ».  $\times 150$   
 b) Même plage après polissage de 4 mm et attaque électrolytique. Le réseau de joints blanc correspond aux fossés d'attaque thermique.  $\times 150$

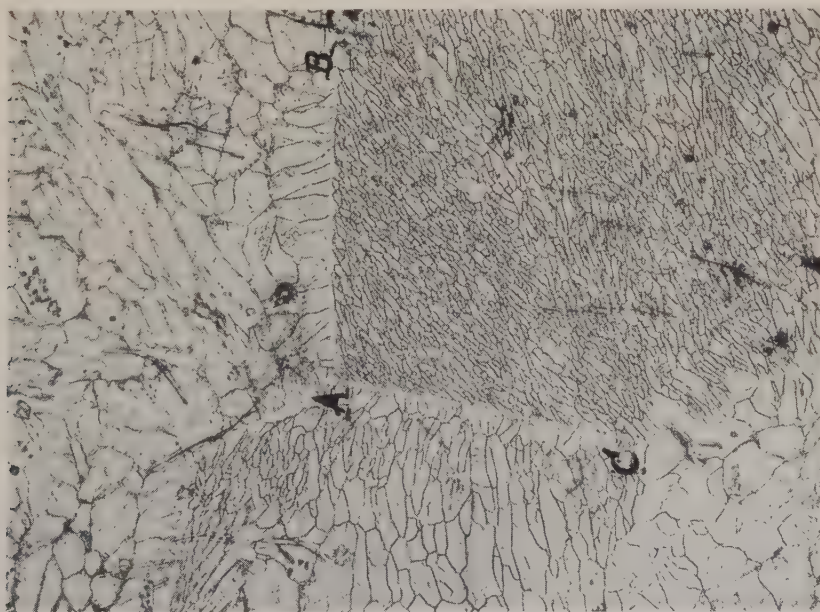


FIG. 35. — U-Cr 1,4 At. %, recuit à 850° C ( $\gamma$ ), trempé à l'eau.  
 Coïncidence des « joints blancs » et des changements de morphologie de la sous-structure.  $\times 150$



de  $\gamma$  jusqu'à la température ambiante est métastable et se transforme très rapidement en phase  $\alpha$  par réchauffage à une température très modérée  $90^{\circ}\text{C}$  par exemple (46). On observe alors la décomposition martensitique de la phase  $\beta$  c'est-à-dire que de très grandes aiguilles maclées de phase  $\alpha$  se développent rapidement au sein de la phase  $\beta$  polygonisée. Par repolissage et gravage électrolytique, nous avons constaté que la croissance très rapide de ces cristaux  $\alpha$  ne perturbe en rien le réseau de sous-joints de la phase  $\beta$  initiale.



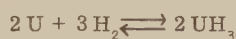
## CHAPITRE III

# ÉTUDE MICROGRAPHIQUE DE L'HYDRURE D'URANIUM ET SES CONSÉQUENCES SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'URANIUM

### INTRODUCTION.

L'uranium de pureté courante contient toujours des quantités non négligeables d'hydrogène, variables suivant les échantillons (de 1 à 8 ppm). La présence de cet hydrogène est due soit à l'élaboration même du métal, soit à une contamination au cours de traitements thermiques en particulier dans le cas des traitements effectués en bains de sel. Dès 1943, des recherches ont été entreprises pour préciser le rôle de l'hydrogène dans l'uranium et ses conséquences sur les propriétés du métal (47). Les recherches ont porté principalement sur les points suivants : réaction de l'uranium et formation d'hydrure, solubilité et diffusion de l'hydrogène dans les trois phases de l'uranium.

Le comportement de l'hydrogène vis-à-vis de l'uranium est celui d'un gaz par rapport à un solide et est fonction de deux paramètres : la température et la pression. L'étude du système uranium-hydrogène doit tenir compte de ces deux facteurs. De fait pour une pression déterminée d'hydrogène, on peut obtenir tout d'abord une solubilité physique de l'hydrogène dans l'uranium. Cette solubilité a été déterminée en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression d'hydrogène, notamment lorsque celle-ci est égale à une atmosphère (48) (fig. 37). On obtient ainsi une courbe isobare qui montre que la solubilité très faible en phase  $\alpha$ , augmente en phase  $\beta$  et encore plus en phase  $\gamma$ . En dessous d'une température bien déterminée on observe une réaction chimique de formation d'hydrure d'uranium :



qui débute à une température fonction de la pression d'hydrogène. L'hydrure d'uranium existe sous deux formes, la phase  $\alpha$  (49) stable à température inférieure à l'ambiante et la phase  $\beta$  (50) stable à la température ordinaire. C'est la seule qui nous intéresse ici. La réaction chimique est une réaction d'équilibre, on peut expérimentalement déterminer la "pression de dissociation" de l'hydrure (51) qui est représentée par l'équation :

$$(A) \quad \log p_0 = -\frac{4480}{T} + 6,32$$

$p_0$  exprimée en atmosphères ;  
T température absolue.

Celle-ci exprime que l'hydrure ne peut se former sous une pression p d'hydrogène, que si la température est inférieure à une valeur T', telle que  $p(T') > p_0$ . Dans le cas où  $p = 1 \text{ atm}$ , on trouve  $T' = 435^\circ\text{C}$ .

A la suite de Mogard et Cabane (52), on peut rassembler ces résultats sur un "diagramme uranium-hydrogène" où l'on trace les courbes isobares de solubilité correspondant à des pressions déterminées d'hydrogène, ces courbes s'arrêtent dans leur partie inférieure en un point qui correspond à la réaction de formation de l'hydrure  $\text{UH}_3$ . Le lieu de ces points forme une "courbe limite de formation de l'hydrure" en phase  $\alpha$  (fig. 38). L'utilisation d'un tel diagramme nous permettra de définir les traitements thermiques les plus favorables soit au chargement de quantités

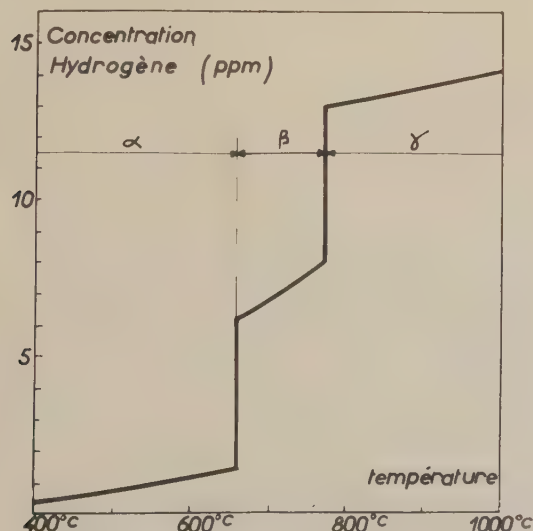


Fig. 37 - Isobare de solubilité (1 atmosphère) de l'hydrogène dans les 3 phases de l'uranium en fonction de la température.

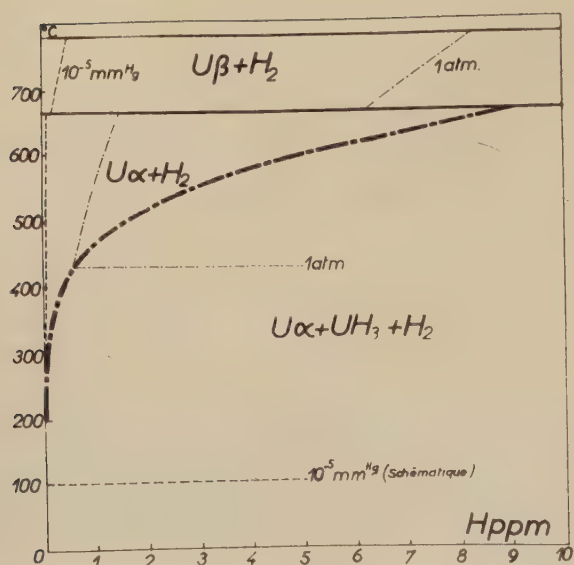


Fig. 38 - Diagramme Uranium - Hydrogène, comportant 2 isobares 1 atm. et  $10^{-5}$  mm Hg (schématisé) et la "courbe limite" de formation de l'hydrure.

comme nous le montrerons est constituée par l'hydrure d'uranium (55).

Cette phase est mise en évidence aussitôt après le gravage électrolytique par une "auréole" plus ou moins circulaire, centrée sur une particule de forme quelconque et de dimensions très variables suivant le traitement thermique subi par l'échantillon. Par oxydation atmosphérique, la présence de précipités d'hydrure d'uranium est indiquée par l'existence de particules entourées d'une auréole plus claire, en général blanche. Cette auréole semble correspondre au fait que la couche d'oxydation ne peut pas se former au contact immédiat du constituant hors solution. Cette différence d'oxydation existe déjà immédiatement après gravage par suite vraisemblablement d'une différence de potentiel d'électrode localisée au voisinage de la particule d'hydrure. Dans l'oxydation anodique, l'auréole ne reste pas incolore, mais elle reste cependant de coloration plus claire que la matrice environnante. Il est important de remarquer que toutes les phases séparées présentes dans l'uranium, en particulier les inclusions à contours géométriques ayant la structure du monocarbure tels que les composés UC, UO, UN ne sont jamais auréolées. Par contre le polissage électrolytique et l'examen en lumière polarisée seul ne permettent pas de distinguer l'hydrure des autres phases.

Il est remarquable de constater que ce constituant auréolé se trouve le plus souvent accumulé, non seulement aux joints de grains et des sous-joints de la structure  $\alpha$ , mais aussi à l'aplomb des macles (fig. 39). Ceci nous amène à penser que la structure joue un grand rôle dans la répartition de l'hydrogène dissous et sa précipitation sous forme d'hydrure. Nous reviendrons sur ce point important plus loin.

Dans le cas de joints de grains séparant des cristaux d'orientation voisine, ou dans le cas de sous-joints, l'auréole est symétrique. Pour des joints séparant des cristaux d'orientation très différente, les auréoles sont fréquemment dissymétriques. En fait une observation à plus fort grossissement montre que dans ce cas la phase séparée ne se trouve pas toujours précipitée dans le joint mais légèrement à côté. Dans le but d'identifier la nature de cette phase auréolée, nous avons cherché à déterminer les traitements thermiques qui font disparaître ou qui provoquent au contraire l'apparition de cette phase auréolée.

## II - TRAITEMENTS THERMIQUES FAVORISANT LA FORMATION OU L'ELIMINATION DE PRECIPITES D'HYDRURE.

### 1) Traitement de dégazage sous vide.

Si l'on suppose que la phase "auréolée" est constituée par de l'hydrure d'uranium, un traitement thermique sous vide secondaire (par exemple  $10^{-5}$  mm Hg) produira tout d'abord la décomposition de l'hydrure en uranium et hydrogène puis la désorption de l'hydrogène jusqu'à une teneur correspondant à la limite de solubilité pour la température et la pression considérée. C'est ce qui est représenté sur la figure (38) où nous avons schématisé l'isobare  $10^{-5}$  mm Hg. On voit que pour obtenir une désorption maximum en hydrogène, il est nécessaire de se placer à la fois dans le domaine de températures supé-

maximum d'hydrogène dans l'uranium, soit à la désorption de cet hydrogène, soit enfin à la formation de quantités appréciables d'hydrure dans le métal.

## A - IDENTIFICATION MICROGRAPHIQUE DE L'HYDRURE D'URANIUM DANS L'URANIUM

### I - MISE EN EVIDENCE DE "PHASES AUREO-LEES".

Plusieurs auteurs ont tenté d'identifier l'hydrure d'uranium dans l'uranium (52) (53). L'étude de la plus valable est celle de Mogard et Cabane qui ont étudié l'influence de chargements en hydrogène sous pressions élevées dans le haut de la phase  $\alpha$ . Cependant il apparaît que l'aspect micrographique de l'hydrure peut varier considérablement en fonction des traitements thermiques et des vitesses de refroidissement (54) ce qui rend son identification parfois difficile étant donné le grand nombre d'autres inclusions possibles dans l'uranium  $\alpha$ . Notre méthode d'attaque micrographique par gravage électrolytique et oxydation épitaxiale permet au contraire de révéler d'une manière sensible et spécifique, une phase séparée qui

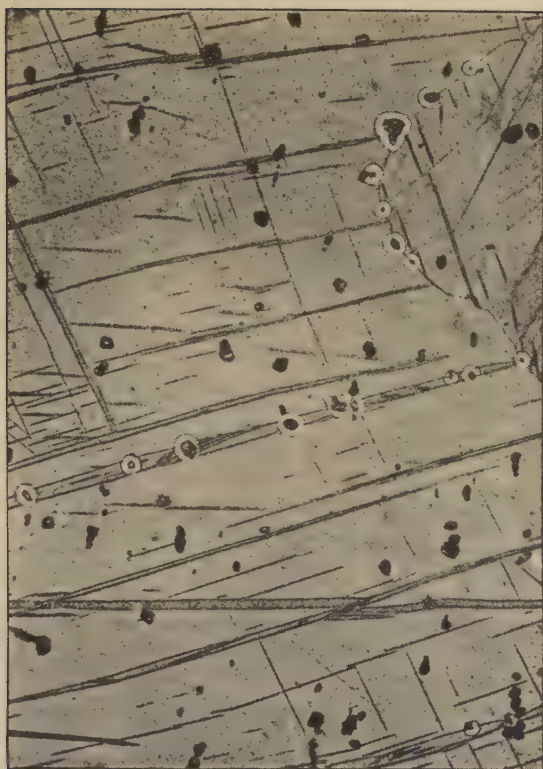


Fig. 39 - Précipitation de la "phase auréolée" sur un joint de grain et sur un joint de macle. x 300

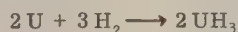
lement la formation de gros amas d'hydrure dont la localisation vis-à-vis de la structure de l'uranium serait difficile à préciser mais plutôt d'étudier la répartition de plus petites particules d'hydrure susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques du métal. En tirant parti du diagramme U-H nous avons donc préféré utiliser des traitements en phases  $\beta$  ou  $\gamma$  sous une pression d'hydrogène égale ou légèrement inférieure à l'atmosphère.

L'isobare 1 atmosphère de la figure 38 montre que la solubilité de l'hydrogène dans l'uranium est de l'ordre de 1 à 2 ppm à 650°C ( $\alpha$ ), de 7 ppm à 700°C ( $\beta$ ) et de 13 ppm à 800°C ( $\gamma$ ). Ceci nous a donc incité à opérer nos chargements en phase  $\beta$  ou  $\gamma$ . Mais pour mettre à profit cette plus grande solubilité de l'hydrogène, il faut tenir compte, dans les conditions opératoires du chargement, de la formation de l'hydrure aux basses températures. Discutons à partir du diagramme U-H les différents cas possibles de chargement en H pour justifier la méthode que nous avons définitivement adoptée pour obtenir des résultats reproductibles.

Deux cas sont à considérer suivant les conditions adoptées par le refroidissement.

#### a) Refroidissement sous atmosphère d'hydrogène.

Après chargement à une température située en  $\beta$  ou  $\gamma$ , si l'on maintient au cours du refroidissement, une pression constante d'hydrogène gazeux au-dessus du métal, la teneur en hydrogène du métal est fixée à toute température par un point se déplaçant sur l'isobare correspondant à la pression externe de l'hydrogène. Il y a donc une importante diminution de la teneur en hydrogène dissous chaque fois que l'on passe par les points de transformation  $\gamma \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  du moins si la vitesse de refroidissement est faible. Si la pression externe d'hydrogène est d'une atmosphère, dès qu'on atteint la température de 435°C, l'hydrure d'uranium UH peut commencer à se former jusqu'à 435°C la pression de dissociation de l'hydrure d'après la formule (A) atteint une atmosphère. Si donc l'on poursuit le refroidissement sous hydrogène, en-dessous de 435°C, on augmente constamment la quantité d'hydrure formé suivant la réaction.



et on retrouve à la température ambiante, l'uranium plus ou moins complètement transformé en hydrure

rieur à la courbe d'existence de l'hydrure et dans le domaine où la solubilité physique est la plus faible, c'est-à-dire en phase  $\alpha$ . D'autre part, en effectuant le dégazage à une température maxima en  $\alpha$ , la vitesse de dégazage est facilitée par la plus grande vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le réseau de l'uranium.

Après un traitement de 1 heure à 600°C sous un vide dynamique compris entre  $10^{-5}$  mm et  $10^{-6}$  mm de mercure, la phase auréolée disparaît complètement ne peut plus être mise en évidence par gravage électrolytique, ce qui correspond bien à l'hypothèse que la phase auréolée correspond à l'hydrure.

Une preuve complémentaire peut être apportée, si l'on introduit au contraire une quantité importante d'hydrure dans le métal.

#### 2) Traitements thermiques de chargement en hydrogène.

Nous avons cherché à introduire des quantités maxima d'hydrogène dans l'uranium de manière qu'au cours du refroidissement il se forme un grand nombre de particules précipitées d'hydrure. L'hydrogénation sous forte pression d'hydrogène, comme l'ont pratiqué Mogard et Cabane permettrait évidemment de charger l'uranium avec des quantités beaucoup plus importantes d'hydrogène. Mais le problème se posait d'une façon tout à fait différente pour nous : le but de notre étude est outre l'identification définitive de l'hydrure, la détection micrographique de traces d'hydrogène dans l'uranium sous forme d'hydrure en jouant particulièrement sur le facteur structural. Autrement dit, il n'était pas question pour nous de provoquer loca-

suivant la vitesse de refroidissement de 435 à 20°C. Mais, point important, cet hydrure ne provient pas tant de l'hydrogène dissous dans le métal à haute température mais de la réaction chimique entre l'uranium et l'atmosphère gazeuse. Pour obtenir dans le métal une précipitation d'hydrure qui soit caractéristique de la quantité d'hydrogène dissous dans le métal à haute température, il faut donc soustraire le métal au contact de l'atmosphère d'hydrogène à une température supérieure à celle de début de formation de l'hydrure. Cependant si l'on élimine par pompage, on risque en même temps de dégazer le métal jusqu'à la teneur en hydrogène définie par l'isobare correspondant à la pression obtenue par pompage. On perd donc ainsi tout le bénéfice du chargement en  $\gamma$  ou en  $\beta$  et surtout on obtient finalement des teneurs en hydrure très dispersées suivant la vitesse de pompage que l'on réalise à une température supérieure à 435°C.

b) Refroidissement sous vide après chargement en  $\gamma$  ou en  $\beta$ .

Le refroidissement sous vide évite évidemment la formation possible d'hydrure au contact de l'hydrogène gazeux aux basses températures. L'opération consiste à faire le chargement sous une atmosphère d'hydrogène en  $\beta$  (700°C) ou en  $\gamma$  (800°C) jusqu'à saturation du métal en hydrogène correspondant à l'isobare une atm. Ceci fait, on refroidit rapidement jusqu'à 20° en éliminant aussi vite que possible le gaz par une pompe à vide secondaire. Dans ce cas, aussi rapide que soit le refroidissement, on obtient une désorption variable en hydrogène dissous dans le métal et on obtient finalement des quantités d'hydrure très variables d'un échantillon à l'autre.

En définitive, nous avons adopté la technique opératoire suivante qui nous a donné des résultats très reproductibles tant du point de vue de la quantité des particules d'hydrure précipitées que de l'évolution des propriétés mécaniques.

L'uranium poli électrolytiquement et gravé afin d'éliminer toute couche de passivation susceptible de freiner l'introduction de l'hydrogène dans le métal est chauffé sous vide jusqu'à une température de 450°C de telle façon que la pression ne monte jamais au-dessus de 3 à 5  $10^{-6}$  mm Hg afin d'éviter au maximum l'oxydation du métal. A 450°C, température nettement supérieure à la formation de l'hydrure  $UH_3$ , on introduit dans l'enceinte à vide de l'hydrogène pur sous une pression inférieure à 1 atmosphère et on monte en température jusqu'à 700°C en  $\beta$  ou jusqu'à 800°C en  $\gamma$  de telle sorte que la pression d'hydrogène reste toujours un peu inférieure à une atm. Le métal est maintenu en contact avec l'hydrogène entre 30 minutes et 2 heures pour pouvoir saturer tout le volume du barreau d'uranium (ou des éprouvettes de traction) à la teneur en hydrogène correspondant à l'isobare. Ceci fait, on refroidit aussi rapidement que possible le métal en maintenant l'atmosphère gazeuse. Les avantages de cette méthode de chargement sont les suivants :



Fig. 40 - Hydrogénation en phase  $\beta$  et refroidissement rapide sous hydrogène. Précipitation d'hydrure localisée aux joints de grains. x 300

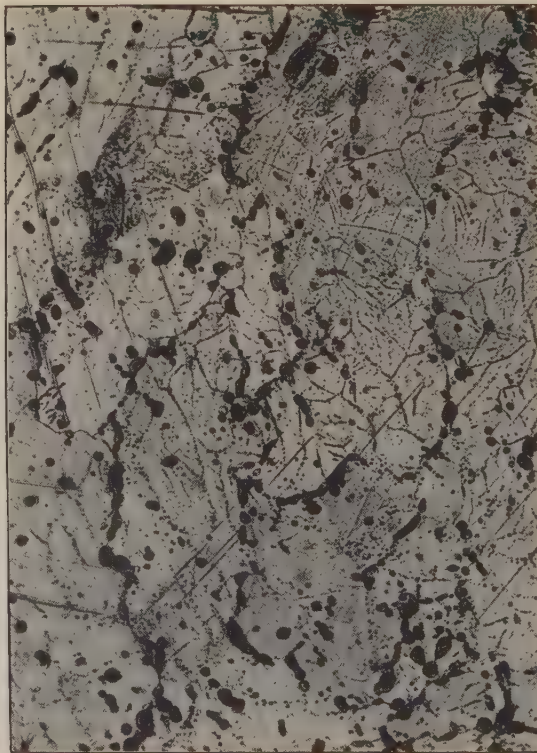


Fig. 41 - Hydrogénation en phase  $\gamma$  et refroidissement rapide sous hydrogène. Il apparaît une quantité plus importante d'hydrure qu'après le traitement en  $\beta$ . x 150

a) La teneur en hydrogène dissous (7 ppm à 700°, 13 ppm à 800°C) reste vraisemblablement en sursaturation dans le métal au cours du refroidissement jusqu'à la température où l'hydrure peut se former (fig. 40 et 41). Cette sursaturation est facilitée par le maintien de la pression externe de gaz. On obtient donc une teneur en hydrogène dissous bien supérieure à celle définie par l'isobare d'équilibre en  $\alpha$ .

b) L'hydrure formé en-dessous de 435° provient uniquement de l'hydrogène dissous dans l'uranium à haute température. La vitesse de refroidissement élevée limite en effet au minimum la formation d'hydrure due à la réaction du métal avec l'atmosphère externe d'hydrogène.

En pratique, il suffit que le refroidissement de 800° ou 700° à 400° ait lieu en 30 secondes pour que la formation d'hydrure pulvérulent à la surface de l'échantillon d'uranium soit évitée. C'est le critère adopté pour confirmer que la trempe a été suffisamment rapide pour que l'hydrure décelé par micrographie soit provoqué par l'hydrogène dissous à haute température.

### 3) Importance du facteur structural sur la répartition de l'hydrogène et de l'hydrure dans l'uranium.

La précipitation préférentielle de l'hydrure sur les joints de grains  $\alpha$  et sur les joints de macles pose le problème de la répartition de l'hydrogène dans la structure avant que l'hydrure n'apparaisse au cours du refroidissement. Il semble que la diffusion ou la concentration préférentielle de l'hydrogène joue un rôle essentiel dans la localisation finale de l'hydrure. Deux faits principaux viennent fournir des arguments à cette hypothèse.

a) Le fait que sur un même joint de macle (fig. 39) se trouvent simultanément plusieurs auroles d'hydrure implique que la germination de cette phase est postérieure à la formation des macles d'origine thermique. Or d'après Cahn, l'apparition de celles-ci au cours du refroidissement de l'uranium se situe entre 350 et 450°C. Ces températures sont de l'ordre de celles correspondant précisément à la formation de l'hydrure d'uranium. Si donc l'on admet que les particules d'hydrure précipitent sur les macles après leur formation, la dimension finale des particules d'hydrure suppose une croissance de l'hydrure à partir de premiers germes, croissance alimentée par la diffusion de l'hydrogène dans le plan du joint de macle. Ce processus serait valable également pour la précipitation dans les joints de grains.

On peut montrer le rôle de la germination et de la croissance sur la morphologie de l'hydrure en opérant de la manière suivante. Un échantillon d'uranium chargé en hydrogène par chauffage sous une atmosphère d'hydrogène en  $\gamma$  et refroidi brutalement en  $\alpha$  sous hydrogène est scellé dans une ampoule de

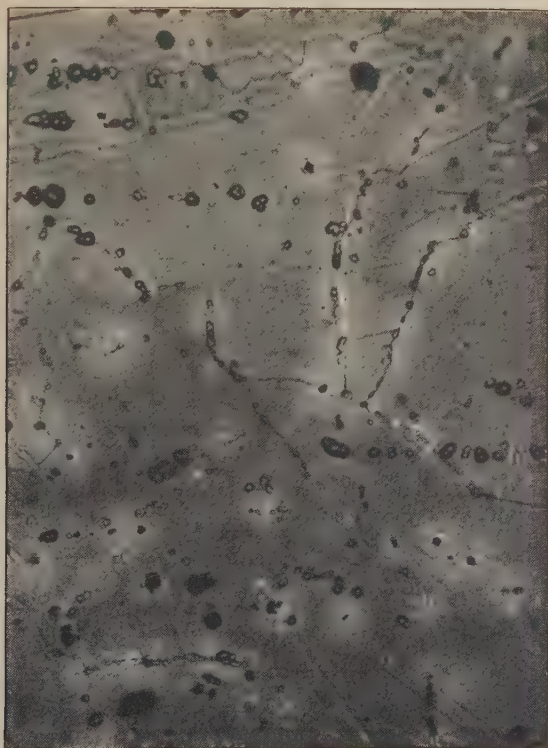


Fig. 42 - Uranium hydrogéné recuit 24 h à 710° C, puis trempé à l'eau. Fin précipité d'hydrure aux joints. x 150



Fig. 43 - Uranium hydrogéné recuit 24 h à 710° C, puis trempé par immersion de l'ampoule de silice dans l'eau bouillante. Liseré presque continu d'hydrure aux joints. x 150

silice sous une atmosphère d'argon purifié. On peut ainsi réchauffer l'uranium hydrogéné en  $\beta$  ou en  $\gamma$  sans provoquer la désorption de l'hydrogène d'une manière appréciable. Ce traitement favorise la décomposition de l'hydruire et remet l'hydrogène en solution. Une trempe brutale à l'eau glacée conduit à une très fine précipitation intergranulaire donnant aux joints l'aspect d'un liseré plus pâle que la matrice des cristaux (fig. 42). Un refroidissement lent, comme une trempe à l'air amène au contraire une coalescence sous forme de très grosses inclusions allongées. Enfin une trempe à vitesse intermédiaire telle que l'immersion dans l'eau à 100° de l'ampoule scellée contenant l'uranium hydrogéné provoque l'apparition d'un abondant chapelet de phases auréolées presque continu dans les joints et les sous-joints (fig. 43).

b) De l'uranium fortement chargé en hydruire par recuit en  $\gamma$  sous hydrogène suivi de trempe énergétique est fortement écroui par laminage à froid. Il est ensuite recristallisé par chauffage en ampoule scellée sous une atmosphère d'argon en haut de la phase  $\alpha$ . Après refroidissement brutal de l'ampoule scellée, l'uranium ne montre plus aucune trace de précipité d'hydruire sur les joints actuels  $\alpha$  du moins au microscope optique (fig. 44).

On pourrait objecter que le recuit de recristallisation en haut de  $\alpha$ , même sous la pression d'une atmosphère d'argon a permis la désorption d'une grande partie de l'hydrogène. Il n'en est rien car il suffit de réchauffer le métal recristallisé en  $\alpha$  dans le domaine  $\beta$  ou  $\gamma$  dans une ampoule sous argon et de faire une trempe pour que l'hydruire réapparaisse dans les joints et les macles des nouveaux cristaux  $\alpha$ . (fig. 45).

La conclusion de cette observation importante est qu'il est nécessaire de repasser en phase  $\beta$  ou mieux en  $\gamma$  pour répartir aussi uniformément que possible l'hydrogène dans le réseau de l'uranium et provoquer au contraire sa localisation dans les joints de grains à la faveur du remaniement considérable de la structure accompagnant la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .

## B - INFLUENCE DE L'HYDRURE D'URANIUM SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'URANIUM

L'influence de l'hydruire sur la ductilité de l'uranium a été évoquée par Garner (56) puis par Davis (57). Ce dernier a observé que des teneurs en hydrogène inférieures à 0,2 ppm. n'affectent pas la ductilité définie par l'allongement de rupture à la traction mais à partir de 0,4 ppm., l'allongement diminuerait brutalement de 32 % à 15 %.

Quelle que soit la teneur au-delà de 0,4 ppm, l'allongement ne subit qu'une très faible variation.

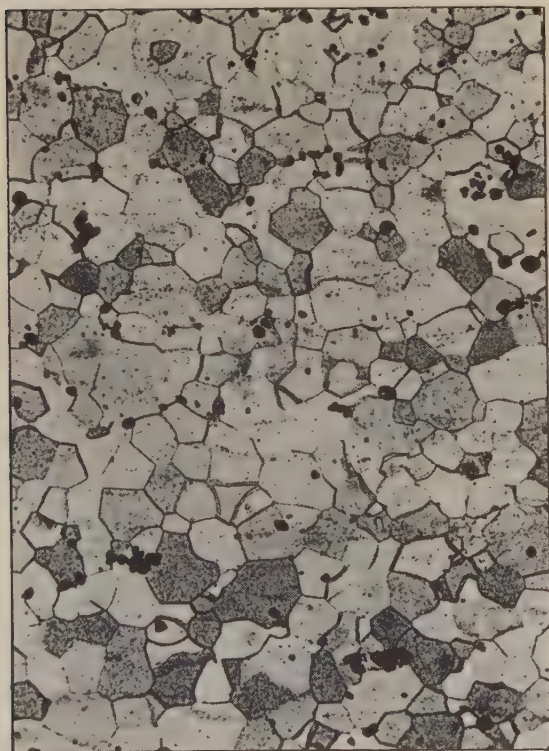


Fig. 44 - Uranium hydrogéné en  $\gamma$ , refroidi sous hydrogène puis laminé à froid et recristallisé à 600° C ( $\alpha$ ). Pas de traces de précipité d'hydruire.  $\times 300$



Fig. 45 - Mêmes conditions que fig. 44, plus recuit en phase  $\beta$  et trempe. Nombreux précipités d'hydruire aux joints de grains et sur les macles.  $\times 150$

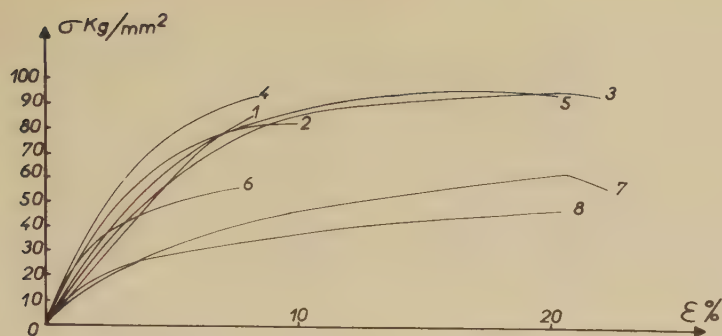


Fig. 46 - courbes  $\sigma = f(\epsilon)$ . Voir le tableau IV.

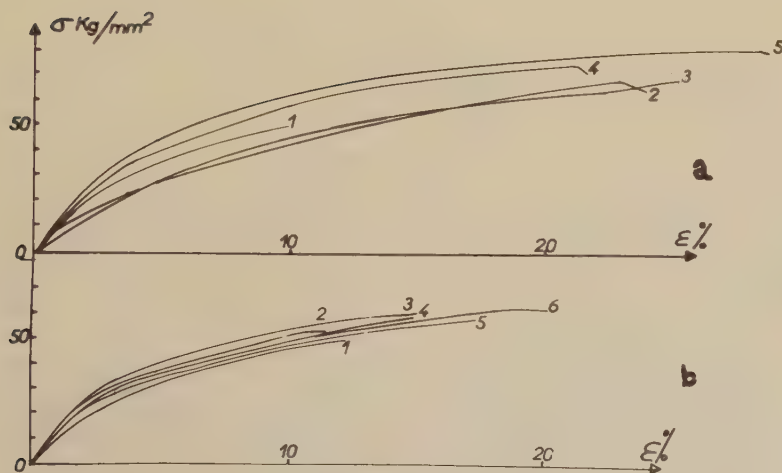


Fig. 47 - courbes  $\sigma = f(\epsilon)$ . Voir le tableau IV.

La conclusion importante du travail de Davis est donc la discontinuité brutale dans la valeur de l'allongement pour 0,4 ppm d'hydrogène.

Pour expliquer cette fragilité brutale à partir de 0,4 ppm Davis formule deux hypothèses. L'une consiste à penser qu'au-delà de 0,4 ppm d'hydrogène, il y aurait formation non d'hydruure d'uranium, mais d'hydrures des éléments d'impureté concentrés dans les joints. L'autre consiste à penser à un film d'hydruure d'uranium aux joints des grains.

L'identification micrographique de l'hydruure d'uranium nous permet de prendre parti pour la deuxième hypothèse. Cependant pour avoir plus de certitude, il était nécessaire de relier la présence de l'hydruure à la variation des propriétés mécaniques.

Dans ce but nous avons effectué des essais de traction sur microéprouvettes plates de 10 mm de long, 2 mm de large et 0,5 d'épaisseur découpées à l'emporte-pièce dans de la tôle laminée. Les éprouvettes sont tractionnées à la micromachine Chevenard RR 55.

Les résultats rassemblés dans le tableau IV et les figures 46 et 47 sont les suivants :

1) Le métal initial recuit en  $\alpha$  après laminage a une charge de rupture de 95,5 kg/mm et un allongement de 20 %. Le même métal recuit en  $\beta$  et trempé à une

charge de rupture de 56 kg et un allongement de 27 %.

2) Le même métal hydrogéné en  $\beta$  ou en  $\gamma$  a une charge de rupture de 50 kg/mm et un allongement beaucoup plus faible de 10 à 12 %.

3) Le métal hydrogéné en  $\beta$  ou  $\gamma$  puis dégazé sous vide retrouve plus ou moins sa ductilité suivant la durée et la température de traitement de désorption. Par exemple après 1 heure et 17 heures de recuit de désorption à 450° on obtient respectivement 24 et 28 % d'allongement. Par contre si le recuit de désorption a lieu à plus basse température, il est possible de suivre le retour progressif de la ductilité en fonction de recuit (à 215° par exemple).

Les traitements de chargement ou de désorption sont toujours contrôlés par l'examen micrographique et nous pouvons donc affirmer que la baisse de ductilité est bien due à une précipitation d'hydruure dans les joints des grains. L'examen de la surface de rupture nous a montré que celle-ci est toujours intergranulaire dans le cas du métal hydrogéné.

Il nous reste à signaler deux points importants :

a) La restauration complète de la ductilité et l'examen micrographique après dégazage ne nous permettent pas de retenir dans nos expériences l'hypothèse que la disparition des particules d'hydruure laisserait subsister à leur plomb des discontinuités dans le métal.

b) Dans le cas du métal hydrogéné pur laminé et recristallisé en  $\alpha$ , nous avons dit précédem-

Tableau IV

Propriétés mécaniques de l'uranium hydrogène. Uranium hydrogène en phase  $\gamma$ .  
Refroidissement sous hydrogène, laminage à froid.

| 1) Figure 46<br>Courbes<br>N° | Traitement                                                                  | R (kg/mm)<br>à la<br>rupture | A %<br>à la<br>rupture |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1                             | 16 h à 600°C tube scellé sous argon                                         | 85                           | 8,1                    |
| 2                             | - id -                                                                      | 82                           | 10,1                   |
| 3                             | 1 h à 600°C sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg                               | 95                           | 20,3                   |
| 4                             | 1 h à 600°C tube scellé sous argon                                          | 93                           | 8,3                    |
| 5                             | 16 h à 600°C sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg                              | 95                           | 20                     |
| 6                             | 15 h à 715°C en tube scellé sous arg.                                       | 56                           | 7,5                    |
| 7                             | Même traitement que (6) +<br>15 h à 616°C sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg | 64                           | 21                     |
| 8                             | Même traitement que (7) +<br>1 h à 715°C tube scellé sous argon             | 47                           | 20,3                   |

Eprouvettes d'uranium hydrogénées en phase  $\gamma$  suivi d'un  
refroidissement sous hydrogène.

| Figure 47 a<br>Courbes<br>N° | Traitement                                                                 | R (kg/mm <sup>2</sup> )<br>à la<br>rupture | A %<br>à la<br>rupture |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|
| 1                            | Brut de traitement<br>2 h à 800° sous $p_{H_2} = 700$ mm Hg                | 50                                         | 10                     |
| 2                            | Même traitement que (1) +<br>1 h à 616° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg  | 66                                         | 23                     |
| 3                            | Même traitement que (1) +<br>1 h à 450° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg  | 66                                         | 24                     |
| 4                            | Même traitement que (1) +<br>7 h à 600° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg  | 69                                         | 21                     |
| 5                            | Même traitement que (1) +<br>17 h à 450° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg | 79                                         | 28                     |

Figure 47 b

|   |                                                                            |    |      |
|---|----------------------------------------------------------------------------|----|------|
| 1 | Brut de traitement<br>1 h à 800° sous $p_{H_2} = 760$ mm Hg                | 50 | 12,3 |
| 2 | Même traitement que (1) +<br>1 h à 215° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg  | 53 | 11,4 |
| 3 | Même traitement que (1) +<br>24 h à 215° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg | 59 | 14,5 |
| 4 | Même traitement que (1) +<br>51 h à 215° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg | 61 | 14,8 |
| 5 | Même traitement que (1) +<br>15 h à 215° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg | 59 | 17,2 |
| 6 | Même traitement que (1) +<br>24 h à 600° sous vide $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg | 62 | 20   |

ment que l'hydrure n'était plus visible au microscope optique. Cependant l'essai de traction montre que le métal est toujours fragile et la rupture reste intergranulaire. On peut prouver que cette rupture est toujours due à l'hydrogène en faisant un recuit en  $\beta$  ou en  $\gamma$  suivi de trempe. L'hydrure réapparaît aux joints des grains sous forme de particules distinctes.

En conclusion l'examen micrographique et les essais mécaniques de traction menés conjointement permettent d'affirmer que la fragilité de l'uranium est provoquée par la précipitation de particules d'hydrure.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Notre étude a porté essentiellement sur l'étude micrographique de la structure de l'uranium et accessoirement d'un de ses alliages U-Cr pour définir le rôle des traitements thermiques dans les différents domaines de température propres aux trois structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sur la structure finale de l'uranium  $\alpha$  et sur la répartition de certaines impuretés, en particulier l'hydrogène.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

### 1) Méthodes micrographiques d'examen de l'uranium.

La très grande réactivité chimique de l'uranium a été mise à profit pour réaliser des couches épitaxiales d'oxyde révélant l'orientation cristallographique différente des cristaux de l'uranium  $\alpha$  des macles, des bandes de déformation et surtout des sous-grains peu désorientés de la structure  $\alpha$ .

Cette formation des couches épitaxiales n'est possible qu'à condition de modifier l'état de surface chimique créé par le polissage électrolytique qui passive plus ou moins la surface du métal. Le gravage électrolytique effectué aussitôt après polissage modifie le potentiel d'électrode mesuré dans le bain de polissage électrolytique de 0,90 V à 0,65 V. Ces mesures confirment l'hypothèse que le gravage électrolytique détruit la pellicule de passivation anodique due au polissage électrolytique. Dans ces conditions, l'uranium poli et gravé se recouvre d'une pellicule "épitaxiale" d'oxyde soit au contact de l'air, soit par oxydation électrolytique, analogue à l'oxydation anodique de l'aluminium.

La formation de ces couches colorées et épitaxiales d'oxyde permet de révéler avec une grande netteté l'existence d'une phase séparée qui se distingue très clairement des autres inclusions, d'oxyde, de carbure ou de nitrure par une auréole non oxydée concentrique à l'inclusion elle-même. Celle-ci a été identifiée dans la troisième partie de notre travail comme constituée par l'hydruure d'uranium par des essais systématiques de chargement et de désorption d'hydrogène.

### 2) Les différents types de sous-structure dans l'uranium.

Ces méthodes nouvelles d'attaque électrolytique ont été appliquées à l'étude de l'uranium soumis à divers traitements thermiques en phase  $\beta$  ou  $\gamma$ .

Le fait de chauffer l'uranium de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  puis de la refroidir à la température ambiante provoque le morcellement des cristaux  $\alpha$  par un processus de polygonisation dû au changement de volume accompagnant la transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$ . Il s'agit alors d'une sous-structure actuelle  $\alpha$ , c'est-à-dire dont les sous-joints s'interrompent aux contours des grains  $\alpha$ .

De même, en chauffant l'uranium en phase  $\gamma$  et en le refroidissant avec une vitesse convenable jusqu'à la température ambiante, nous avons révélé une sous-structure différente de la précédente en ce sens que ses sous-joints traversent les contours actuels des grains  $\alpha$ . Il s'agit d'une sous-structure dont le mécanisme de formation est sans doute analogue à celle de la sous-structure  $\alpha$ . Elle serait formée par la polygonisation de la phase  $\beta$  due au changement de phase  $\gamma \rightarrow \beta$ .

Cette interprétation a été confirmée en étudiant systématiquement les différents facteurs qui modifient l'aspect morphologique de cette sous-structure, en particulier la vitesse de passage de  $\gamma$  en  $\beta$ , la durée de maintien en  $\beta$  au cours d'une trempe interrompue, la teneur en impuretés du métal, etc.

Une dernière confirmation du mécanisme de formation de la sous-structure  $\beta$  est apportée par l'étude de la trempe depuis la phase  $\gamma$  d'un alliage uranium-chrome à faible teneur (1,4 At. %). Cette teneur est choisie aussi faible que possible pour permettre l'extrapolation des résultats au cas de l'uranium, mais suffisante cependant pour permettre de stabiliser par trempe à la température ambiante la phase  $\beta$ . Dans des conditions de chauffage en  $\gamma$  et refroidissement comparables à celles observées sur l'uranium, nous avons observé une sous-structure des cristaux  $\beta$  de morphologie comparable à celle de l'uranium pur. Cette sous-structure n'apparaît pas quand l'alliage laminé en  $\alpha$  est chauffé en  $\beta$  puis trempé.

### 3) Révélation du réseau des joints de grains $\gamma$ .

Dans le cas de l'uranium, comme dans celui de l'alliage U-Cr à 1,4 At. % trempé à partir de  $\beta$ , les joints de la sous-structure présentent dans leur tracé des discontinuités qui dessinent un réseau "blanc" polygonal à contours plus ou moins rectilignes dont l'échelle est très supérieure à la dimension moyenne des grains  $\alpha$  et de la sous-structure  $\beta$ . La comparaison de la structure obtenue par attaque thermique sous vide élevé en  $\gamma$  et de ce réseau "blanc" nous a montré que celui-ci représente les vestiges de la structure des joints de grains de la phase  $\gamma$ .

### 4) Identification de l'hydrure d'uranium et ses conséquences sur les propriétés mécaniques.

En se basant sur le diagramme U-H précisant la solubilité de l'hydrogène dans l'uranium dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et sur la courbe de pression de dissociation de l'hydrure  $\text{UH}_3$ , nous avons défini les conditions optima de chargement en hydrogène de l'uranium pour obtenir une quantité d'hydrure d'uranium appréciable par l'examen micrographique.

Les meilleures conditions consistent à chauffer l'uranium en phase  $\gamma$  en présence d'hydrogène pur sous la pression atmosphérique et à refroidir jusqu'à  $20^\circ$  aussi rapidement que possible sous atmosphère d'hydrogène. Dans ce cas, la plus grande partie de l'hydrogène dissous à haute température reste à l'état sursaturé dans l'uranium  $\alpha$  jusqu'à ce qu'on atteigne la température de formation de l'hydrure  $\text{UH}_3$ . L'hydrure formé correspond alors à la quantité d'hydrogène dissous et non à la formation de l'hydrure par réaction superficielle de l'hydrogène gazeux avec le métal. L'examen micrographique par couches épitaxiales d'oxyde montre alors l'identité entre la phase "auréolée" précédemment décrite et l'hydrure formé par chargement.

Les meilleures conditions de l'élimination de l'hydrogène consistent à réchauffer le métal en haut de la phase  $\alpha$  sous vide élevé ( $10^{-6}$  mm Hg) pour mettre à profit la décomposition de l'hydrure, la très faible solubilité de l'hydrogène en haut de la phase  $\alpha$  et la grande vitesse de diffusion de l'hydrogène. Après chauffage de 30 minutes à deux heures, la désorption est complète. Du moins, il n'est plus possible de détecter une seule particule d'hydrure par micrographie.

Le facteur structural joue un rôle essentiel sur la localisation de l'hydrogène. Si l'uranium hydrogéné est laminé à la température ambiante, puis recristallisé en haut de  $\alpha$  et trempé, il n'est plus possible de révéler micrographiquement l'existence de l'hydrure. Mais un court réchauffage en  $\beta$  suivi de trempe fait réapparaître les précipités d'hydrure sur les joints de grains  $\alpha$  les joints de macles et les sous-joints  $\alpha$ .

Enfin une étude comparée des propriétés mécaniques de l'uranium hydrogéné et de l'uranium dégazé montre que l'hydrure précipité aux joints diminue considérablement la ductilité de l'uranium définie par son allongement de rupture. Cette fragilité n'est pas définitive, la désorption de l'hydrogène permettant de récupérer l'allongement. L'élimination de l'hydrure ne semble pas laisser subsister de fissures dans les joints de grains.

## BIBLIOGRAPHIE

### CHAPITRE I.

- 1 - B.W. MOTT & H.R. HAINES - Metallurgia, 43 (1951) p.255 ; J. Inst. of Met. 80, (1951), p.621.
- 2 - P.A. JACQUET - Metallurgia, 42, (1950), p.252.  
P.A. JACQUET & R. CAILLAT - Comptes Rendus, 228, (1949), p.1124.
- 3 - M. PRUNA, P. LEHR & G. CHAUDRON - Rev. Met. 51, (1954), p.591.
- 4 - Y. ADDA - Thèse Ing. Doc. Paris (1953).
- 5 - J. CHIPMANN - U.S. Atomic Commission Publ. (1946) MDDC 539.
- 6 - M. ENGLANDER, J. STOHR et Mme LANIESSE - Rapport intérieur C.E.A. non publié.
- 7 - P. MORIZE, P. LACOMBE et G. CHAUDRON - Journées des Etats de Surface, Paris, (1945), p.242.
- 8 - G. CHAUDRON, P. LACOMBE & G. YOUSOV - Comptes Rendus 229, (1949), p.201.
- 9 - H. RAETHER - Métaux et Corrosion 22, (1947), p.2.  
W. KRANERT, K.H. LEISE et H. RAETHER - Z. für Physik. 122, (1944) p.248.
- 10 - R.H. TRECO - Trans AIME, 188 (1950), p. 1042, discussion.
- 11 - G. NOMARSKI - Journal de Physique 15 (1954).  
G. NOMARSKI et Mme A.R. WEILL - Rev. Met. 52 (1955), p.121.
- 12 - A. ROBILLARD, Mlle J. DURAND et P. LACOMBE - Comptes Rendus 242, (1956) p.508.
- 13 - C. SELLA et J.J. TRILLAT - Communication aux Journées d'Automne 1957 Rev. Met. à paraître.
- 14 - S. TOLANSKI - Journal de Chim. Phys. (1956), p.802, discussion.
- 15 - O. FLINT, J.J. POLLING et A. CHARLESBY - Acta Met. 2 (1954) p.696.
- 16 - A. ROBILLARD & P. LACOMBE - Journal de Chim. Phys. (1956); p.798.  
A. ROBILLARD, R. BOUCHER & P. LACOMBE - Métaux et Corrosion 31, (1956), p.433.
- 17 - F. KELLER & A.H. GEISLER - Trans. A.I.M.M.E., 156 (1944), p.82.
- 18 - G. CHAUDRON et coll - Etude sur les pellicules d'oxydation anodique sur l'aluminium et ses alliages. Publ. Commission des Etats de Surfaces, Paris, (1944).
- 19 - P.A. JACQUET - Rev. Met. 41 (1945), p.133.
- 20 - H. LAL - Symposium on Electroplating and Metal Finishing (1952), p.54.
- 21 - H. MONTI & Mme J. BLOCH - Métaux et Corrosion 31 (1956), p.444.
- 22 - R.W. CAHN - Acta Met. 1, (1953), p.49.
- 23 - R.W. CAHN - Acta Met. 1, (1953), p.176.  
M. AUBERT - Rapport intérieur C.E.A. (1956) non publié.  
J. MERCIER, D. CALAIS, et P. LACOMBE - Comptes Rendus 246 (1948), p.110 et (3).

## CHAPITRE II.

- 24 - R. W. CAHN - Acta Met. 1 (1953), p. 49.
- 25 - M. L. ENGLANDER & P. A. JACQUET - Comptes Rendus, 237, (1953); p. 262.
- 26 - J. R. BRIDGE, C. H. SCHWARTZ et D. A. VAUGAN - Trans. A.I.M.M.E. 206, (1956), p. 1282.  
P. LEHR - Thèse Doc. es Sc. Phys., Paris 1957.
- 27 - W. SHOCKLEY & W. T. READ - Phys. Rev. 78, (1950), 275.  
P. LACOMBE & A. BERGHEZAN - Comptes Rendus, 226, (1948), p. 2152.
- 28 - P. LACOMBE, A. ROBILLARD & D. CALAIS - Comptes Rendus, 244, (1957), p. 1367.
- 29 - R. A. NOLAND & C. MARZANO - A.I.M.M.E., Congrès annuel, février 1957, cité par (37).
- 30 - F. L. CUTHBERT - Symposium technique sur les éléments combustibles, Paris, Nov. 1957.
- 31 - E. S. FISCHER - Rapport ANL-5021 (1954) et Trans. A.I.M.M.E., 209, (1957), p. 882.
- 32 - A. H. HOLDEN - Acta Met. 1 (1953), p. 617.
- 33 - R. BIGOT & R. FAIVRE - Rev. Met. 53, (1956), p. 131.
- 34 - H. A. SALLER & F. A. ROUGH - Rapport BMI - 1000 (non classé), juin 1955.
- 35 - A. GUINIER & J. TENNEVIN - Progress in Metal Physics (ed. B. CHALMERS) vol. II - p. 177 (1950).
- 36 - C. G. DUNN & F. W. DANIELS - Trans. A.I.M.M.E. 191, (1956) p. 147.
- 37 - B. BLUMENTHAL - Trans. AIME, 203, (1955), p. 1199.
- 38 - C. W. TUCKER - Acta Cryst. 1, (1951), p. 425.
- 39 - J. CHIPMANN - Rapport MDDC 539 - cité par (1).
- 40 - A. H. DAANE et A. S. WILSON - Trans. AIME, 203, (1955), 1219.
- 41 - P. A. BECK et R. SPERRY - J. of Appl. Physics, 21, (1950), p. 150.
- 42 - A. B. GRENINGER - Trans. A.I.M.M.E. (Met. Div.), 133, (1939), p. 204.
- 43 - G. WYON & P. LACOMBE - Report Bristol Conférence on Defects in Crystalline Solids". The Physical Society, Londres (1954) p. 187.
- 44 - J. J. GILMAN - Trans. A.I.M.M.E., 206, (1956), p. 998.
- 45 - J. C. SUITS et J. R. LOW - Acta Met. 5, (1957) p. 285.
- 46 - B. R. BUTCHER et A. H. ROWE - Symposium on the mechanism of phase transformations in Metals. Institute of Metals Monograph and Report Series N° 18, p. 229.

## CHAPITRE III.

- 47 - Rapport A E C D, 1943.
- 48 - M. W. MALLET et M. J. TRZECIAK - Nuclear Eng. and Sc. Congress (1955) preprint 333.
- 49 - R. CAILLAT, R. CORIOU et P. PERIO - Comptes Rendus 237, (1953), p. 812.  
MULFORD, ELLINGER, ZACHARIASEN - J. Am. Chem. Soc. 76, (1954), p. 297.
- 50 - RUNDLE - J. Am. Chem. Soc. 73, (1951), p. 412.
- 51 - SPEDDING et coll. - Nucleonics 4, (1949), p. 4.
- 52 - H. MOGARD et G. CABANE - Rev. Met. 51, (1954), p. 617.
- 53 - DICKERSON, GERDS & VAUGHAN - Trans. AIME 206, (1956), p. 456.
- 54 - H. R. GARDNER & J. W. RICHES - Rapport HW - 43428, 1956, non classé.
- 55 - A. ROBILLARD & D. CALAIS - Comptes Rendus 245, (1957), p. 59.
- 56 - H. R. GARDNER - Rapport H. W. 43. 543.
- 57 - W. D. DAVIS - Rapport KAPL - 1548 (1956).

## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                                                          | Pages |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION .....                                                                                                                       | 3     |
| CHAPITRE I - Méthodes d'examen micrographique de l'uranium par formation de couches épi-<br>taxiques d'oxyde.....                        | 5     |
| I - Les problèmes rencontrés dans l'étude micrographique de l'uranium. Rappel des mé-<br>thodes d'examen précédemment utilisées.....     | 5     |
| II - Polissage électrolytique et état de surface chimique.....                                                                           | 6     |
| III - Méthodes expérimentales.....                                                                                                       | 6     |
| 1) <u>Polissage électrolytique</u> .....                                                                                                 | 7     |
| 2) <u>Gravage électrolytique</u> .....                                                                                                   | 8     |
| 3) <u>Formation de couches d'oxydation épitaxique</u> .....                                                                              | 8     |
| IV - Interprétation du gravage électrolytique.....                                                                                       | 10    |
| 1) <u>Courbe de polissage</u> .....                                                                                                      | 11    |
| 2) <u>Influence de la tension et de la durée</u> .....                                                                                   | 11    |
| V - Exemples d'applications de l'oxydation par couches épitaxiques à l'étude de divers états<br>structuraux de l'uranium.....            | 13    |
| CHAPITRE II - Sous-structures de polygonisation produites dans l'uranium au cours de traite-<br>ments thermiques en phase $\gamma$ ..... | 17    |
| I - Les diverses origines de l'apparition d'imperfections de structure dans l'uranium $\alpha$ ..                                        | 18    |
| II - Méthodes expérimentales.....                                                                                                        | 20    |
| III - Conditions d'apparition de la sous-structure.....                                                                                  | 20    |
| IV - Mécanismes de formation de la sous-structure.....                                                                                   | 22    |
| V - Sous-structures dans les alliages uranium-chrome à faible teneur en chrome.....                                                      | 28    |
| VI - Discussions et conclusions.....                                                                                                     | 28    |
| CHAPITRE III - Etude micrographique de l'hydrure et ses conséquences sur les propriétés mé-<br>caniques de l'uranium.....                | 31    |
| Introduction.....                                                                                                                        | 32    |
| A - Identification micrographique de l'hydrure d'uranium.....                                                                            | 32    |
| I - Mise en évidence de "phases auréolées".....                                                                                          | 32    |
| II - Traitements thermiques favorisant la formation de l'élimination de précipités d'hy-<br>drures.....                                  | 36    |
| B - Influence de l'hydrure d'uranium sur les propriétés mécaniques de l'uranium.....                                                     | 39    |
| CONCLUSIONS GENERALES.....                                                                                                               | 41    |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                                                                                                       | 41    |



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Les électrets"

Vu et approuvé

Paris, le 28 mai 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie  
de Paris,

Jean SARRAILH



IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 137 — 1959





